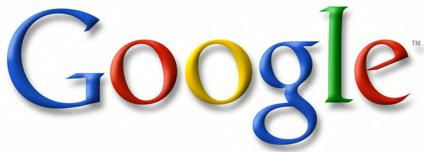




JAHRBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER




MANN & Co.
-YORK
ROADWAY

JAHRBUCH DER CHEMIE.

BERICHT ÜBER
DIE WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN UND
ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, R. BENEDIKT-WIEN, C. A. BISCHOFF-RIGA,
E. F. DÜRRE-AACHEN, J. M. EDER U. E. VALENTA-WIEN,
C. HÄUSSERMANN-STUTTGART, G. KRÜSS-MÜNCHEN, M. MÄRCKER U.
L. BÜHRING-HALLE, W. NERNST-GÖTTINGEN, F. RÖHMANN-BRESLAU.

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER
BRAUNSCHWEIG.

I. JAHRGANG. 1891.

FRANKFURT A. M.,
VERLAG VON H. BECHHOLD.
1892.

Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

Vorwort.

Wie auf allen Wissensgebieten, so schreitet auch in der Chemie die Spezialisierung unaufhaltsam und unablässig fort. In diesem Prozesse liegt ohne Zweifel einerseits die Stärke unserer Zeit. Andererseits aber hat die Erscheinung auch eine Kehrseite, welche von allen ernsteren Naturen schmerzlich empfunden wird. Der einzelne, auch der tüchtige Fachmann ist genötigt, sich in die Aufgaben seines eigensten Spezialgebietes mehr und mehr zu versenken, und er muß es geschehen lassen, wenn ihm darüber der weitere Blick für das große Ganze verloren geht. Die Überfülle des täglich herandrängenden Stoffes bringt es mit sich, daß schon die größte Anstrengung erforderlich ist, um neben der eigenen Tagesarbeit das zu verfolgen, was der Fleiß der auf dem gleichen Arbeitsfelde thätigen Fachgenossen zu Tage fördert — wie soll es möglich sein, auch nur einigermaßen teilzunehmen an den Errungenschaften auf den übrigen Gebieten der Chemie?

Diese Schwierigkeit wird längst empfunden, und es fehlt auch nicht an Versuchen, ihr zu begegnen. Die Zeitschriften bringen periodische Übersichten, welche die wichtigsten Fortschritte auf den verschiedenen Gebieten weiteren Kreisen vermitteln sollen. Aber diese Abrisse sind in der Tageslitteratur zerstreut; sie bilden kein in sich geschlossenes Ganzes, und so dankenswert sie sind, so bleiben sie doch mehr oder weniger Stückwerk.

Solchen Erwägungen entsprang der Plan zu dem Jahrbuch der Chemie, dessen erster Jahrgang hiermit dem chemischen Publikum übergeben wird. Derselbe soll den Gesamtfortschritt der chemischen Wissenschaft und Technik, wie er sich im Laufe eines Jahres vollzogen hat, sowie überhaupt bedeutende Erscheinungen im chemischen Leben, welche sich über das Tagesinteresse erheben, in regelmäßig wiederkehrenden, zusammenhängenden Berichten zur Darstellung bringen.

Wenn ein solches Jahrbuch seinen Zweck erfüllen soll, so darf es nicht zu umfangreich sein, und nicht allzusehr ins Einzelne gehen. Es soll kein Repertorium sein, in welchem die Ergebnisse der Forschung kurz aufgezählt, und mehr oder weniger zusammenhanglos an einandergereiht sind, seine Aufgabe ist es vielmehr, den Fortschritt des Jahres in einem Gesamtbilde zusammenzufassen. Vollständigkeit mußte daher von vorn herein ausgeschlossen werden; den bestehenden Jahresberichten soll das Jahrbuch in keiner Weise Konkurrenz machen: nicht zum Nachschlagen ist es bestimmt, sondern zur Lektüre.

Die Aufgabe, deren Umrisse soeben kurz skizziert wurden, übersteigt weit die Kräfte eines Einzelnen. Es war daher nötig, sich mit einer Anzahl von Gelehrten zu verbinden, deren jeder auf einem bestimmten Gebiete der chemischen Wissenschaft erfolgreich thätig ist und dasselbe in solchem Grade beherrscht, daß er vollauf im stande ist, die Fortschritte auf demselben in geeigneter Form und Auswahl auch dem fernerstehenden Fachgenossen zur Anschauung zu bringen. Die auf der folgenden Seite gegebene Zusammenstellung der für die einzelnen Abschnitte gewonnenen Mitarbeiter mag für sich selbst sprechen, inwieweit dies gelungen ist.

Für die folgenden Jahrgänge ist beabsichtigt, auch die Bibliographie unseres Faches zu berücksichtigen. An die Herren Verfasser und Verleger von Lehr- und Handbüchern oder sonstigen, zur Besprechung geeigneten litterarischen Erzeugnissen chemischen bezw. chemisch-technischen Inhaltes ergeht daher hiermit die Bitte, Exemplare derselben an den unterzeichneten Herausgeber gelangen zu lassen.

Bis dat qui cito dat! Es wurde deshalb keine Anstrengung gescheut, um das Jahrbuch dem Leserkreise so schnell als irgend möglich zugänglich zu machen; und es ist in der That gelungen, diesen ersten Jahrgang bereits wenige Monate nach dem Schlusse des Berichtsjahres in den Buchhandel zu bringen. Dieses Ziel wird auch für die folgenden Jahrgänge mit aller Energie im Auge behalten werden, ebenso wie die bestimmte Absicht besteht, das Jahrbuch in seinem Umfange nicht anwachsen zu lassen. Mögen es denn die Fachgenossen freundlich aufnehmen, und möchte es dem Jahrbuch der Chemie vergönnt sein, dem Fortschritte unserer Wissenschaft, wenn auch in indirekter und bescheidener Weise, zu dienen.

Braunschweig, Ende April 1892.

Der Herausgeber,

Richard Meyer.

Verzeichnis der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts-Braunschweig: Pharmaceutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.

Professor Dr. R. Benedikt-Wien: Technologie der Fette.

Professor Dr. C. A. Bischoff-Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. E. F. Dürre-Aachen: Metallurgie.

Professor Dr. J. M. Eder und E. Valenta-Wien: Photographie.

Professor Dr. C. Häussermann-Stuttgart: Anorganisch-chemische Technik; Explosivstoffe.

Professor Dr. G. Krüss-München: Anorganische Chemie.

Professor Dr. M. Märcker, Geh. Reg.-Rat und L. Bühring-Halle a. S.: Agrikulturchemie; Technologie der Kohlehydrate und Gärungsgewerbe.

Professor Dr. Richard Meyer-Braunschweig: Teer- und Farbenchemie.

Professor Dr. W. Nernst-Göttingen: Physikalische Chemie.

Dr. F. Röhmann-Breslau: Physiologische Chemie.

Inhaltsverzeichnis.

IX.

X.

XI.

XII.

Physikalische Chemie.

Von

W. Nernst.

Die nachfolgende Darstellung will ein Versuch sein, eine Übersicht über die Probleme, welche die physikalisch-chemische Forschung im vergangenen Jahre lebhaft beschäftigten, und über die hauptsächlichsten Erfolge, welche die Inangriffnahme jener Probleme in diesem Zeitraume aufzuweisen hat, in der durch den gegebenen Raum gebotenen Kürze zu liefern. Die Absicht, in möglichst zusammenhängenden Abschnitten die Errungenschaften der gemeinsamen Arbeit von Physik und Chemie zu liefern, schloß Vollständigkeit aus; bei der Auswahl des zu Bietenden war der Gesichtspunkt maßgebend, daß in erster Linie diejenigen Arbeiten Berücksichtigung finden sollten, deren Ziele und Ergebnisse für die gegenwärtig schwebenden Fragen hervorragendes Interesse besitzen. Manches Wichtige konnte daher nur flüchtig berührt, einige vereinzelt stehende Ergebnisse der neuesten Forschung mußten sogar unerwähnt bleiben, um nicht durch eine Aneinanderreihung vieler sehr heterogener Dinge dem Leser ein allzu buntes Allerlei zu bieten. Wenn dadurch einzelne Lücken entstanden sein sollten, so werden die späteren Jahrgänge sie auszufüllen Gelegenheit geben.

Die Gliederung des Stoffes geschieht nach dem Einteilungsprinzip, daß zunächst die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe, sodann die Beziehungen zwischen physikalischem Verhalten einerseits und chemischer Zusammensetzung und Konstitution andrerseits den Gegenstand der Besprechung bilden; es folgt der Verwandtschaftslehre erster Teil, welcher die stofflichen Umsetzungen betrifft — chemische Statik und Kinetik — und es bildet den Abschluß der Verwandtschaftslehre zweiter Teil,

in welchem die den chemischen Umsatz begleitenden Energieänderungen besprochen werden — Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie.

Physikalisch-chemische Messungen.

In diesem Kapitel wird über die Ergebnisse einer Anzahl physikalischer Messungen Bericht erstattet, welche aus experimentellen oder theoretischen Gründen auch für die rein chemische Forschung von Bedeutung sind.

Von A. Leduc[1]) ward im wesentlichen nach dem Verfahren Regnault's die Dichte einiger Gase bestimmt; der Inhalt des benutzten, mit dem Gase gefüllt und im leeren Zustand gewogenen Ballons betrug etwa 2.3 Liter. Einige Fehlerquellen, die bei den älteren Versuchen Regnault's zu befürchten gewesen waren, wurden möglichst vermieden und insbesondere dem Umstand Rechnung getragen, daß der leergepumpte Ballon durch den äußeren Luftdruck ein wenig komprimiert und somit der Auftrieb seitens der atmosphärischen Luft vermindert wird, was die Wägung in nicht völlig zu vernachlässigender Weise beeinflußt. Das Gewicht eines Liters atmosphärischer Luft unter den Normalbedingungen des Drucks und der Temperatur betrug 1.2933 (Regnault fand 1.2934); die Dichten der untenstehenden Gase ergaben sich in bezug auf Luft:

	Leduc	Regnault
Wasserstoff . . .	0.0695	0.0695
Sauerstoff . . .	1.1050	1.1056
Stickstoff . . .	0.9720	0.9714

Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft berechnet sich hiernach zu 23.235 Gewichts- oder 21.026 Volumprozenten; nach Avogadros Regel findet man aus obigen Zahlen das Atomgewicht des Stickstoffs zu 13.99, dasjenige des Sauerstoffs zu 15.905.

Die Dampftensionen der homologen Reihe der Fettsäuren und der Alkohole sind einer erneuten eingehenden Bestimmung von G. C. Schmidt[2]) unterworfen worden. Die Mehrzahl der Messungen geschah nach der dynamischen Methode, indem der Siedepunkt unter verschiedenen Drucken ermittelt wurde; für die darüberstehenden Drucke, ausgedrückt in Millimeter Quecksilber, ergaben sich folgende Siedetemperaturen:

1) Compt. rend. (1891), **113**, 186.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **7**, 433, **8**, 628.

1. Fettsäuren.

Substanz	760	Δ	600	Δ	500	Δ	400	Δ
Ameisensäure	100.5	7.7	92.8	5.6	87.2	6.7	80.5	8.2
Essigsäure	119.2	7.5	117.1	5.6	106.2	6.6	99.6	8.0
Propionsäure	140.3	7.5	132.8	5.5	127.3	6.5	120.8	8.1
Buttersäure	162.2	7.5	154.7	5.6	149.1	6.7	142.4	8.1
Isobuttersäure	153.2	7.5	145.7	5.6	140.1	6.6	133.5	8.1
Valeriansäure	174.7	7.6	167.1	5.7	161.4	6.7	154.7	8.2

Substanz	300	Δ	200	Δ	100	Δ	50	Δ	10
Ameisensäure .	72.3	10.9	61.4	17.1	44.3	15.5	28.8	31.5	—2.3
Essigsäure . .	91.6	10.8	80.8	16.9	63.9	15.3	48.6	30.9	17.7
Propionsäure .	112.7	10.7	102.0	16.9	85.1	15.3	69.8	30.9	38.9
Buttersäure .	134.3	10.9	123.4	17.0	106.4	15.5	90.9	31.3	59.6
Isobuttersäure	125.4	10.8	114.6	17.0	97.6	15.4	82.2	31.2	51.0
Valeriansäure .	146.2	11.0	135.5	17.3	118.2	15.7	102.5	31.6	70.9

2. Fettalkohole.

	1600	Δ	1400	Δ	1200	Δ	1000	Δ	800	Δ
Methylalkohol	87.8	4.0	83.8	4.5	79.3	5.0	74.3	6.0	68.3	7.3
Äthylalkohol	98.4	3.9	94.5	4.3	90.2	4.8	85.4	5.8	79.6	7.2
Propylalkohol	118.7	4.2	114.5	4.6	109.9	5.4	104.6	6.2	98.4	7.6
Isobutylalkohol	128.9	4.1	124.8	4.7	120.1	5.3	114.8	6.2	108.6	7.7
Isoamylalkohol	154.7	4.7	150.0	5.2	144.8	5.8	139.0	6.9	132.1	8.3

	600	Δ	400	Δ	200	Δ	100	Δ	10
Methylalkohol .	61.0	9.7	51.8	15.1	36.2	13.6	22.6	37.2	—14.6
Äthylalkohol .	72.4	9.5	62.9	14.9	48.0	13.5	34.5	37.0	— 2.5
Propylalkohol .	90.8	10.0	80.8	15.5	65.3	13.9	51.4	37.8	13.6
Isobutylalkohol.	100.9	10.1	90.8	15.8	75.0	14.3	60.7	38.2	22.5
Isoamylalkohol .	135.8	10.9	112.9	16.8	96.1	14.9	81.2	40.2	41.0

Die beiden obigen homologen Reihen verhalten sich charakteristisch verschieden; bei den Fettsäuren sind die Differenzen Δ zwischen zwei entsprechenden (zum gleichen Drucke gehörigen) Siedetemperaturen der gleichen Substanz innerhalb der Beobachtungsfehler konstant, d. h. bei dieser Körperklasse gilt die Regel von **Dalton**, indem zwischen den Siedetemperaturen ein völliger Parallelismus statt-

findet. Bei den Alkoholen hingegen versagt die Regel; denn die Differenzen Δ werden um so größer, je weiter man vom Äthylalkohol in der Reihe emporsteigt; beim Methylalkohol ist die einer gleichen Druckerniedrigung korrespondierende Siedepunktsabnahme hingegen größer als beim Äthylalkohol. Auch die Kopp'sche Regel, wonach einer Zunahme um die CH_2-Gruppe eine konstante Steigerung des Siedepunktes entspricht, versagt bei den Alkoholen.

Um Temperaturen über 280° durch Sieden einer Flüssigkeit unter konstantem Druck herzustellen, hat S. Young[1]) Dibenzylketon brauchbar gefunden und die zu bestimmten Drucken gehörigen Siedetemperaturen gemessen; der gleiche Forscher[2]) hat eine neue Dampfdrucktabelle des Quecksilbers gegeben, in der einige Fehler früherer Bestimmungen korrigiert sind und welche sich von 180 bis 480° erstreckt.

Die Dampfdichten und Molekularvolume der Essigsäure sind von Sydney Young[3]) von der Temperatur 140° bis zum kritischen Punkt bestimmt worden; es ergab sich der kritische Punkt zu 321.65°, der kritische Druck zu 23 400^{mm} und das kritische Volum eines Gramms zu 2.46, das kritische Molekularvolum somit zu 147^{ccm}. Die Molekularvolume der flüssigen und gasförmigen Essigsäure sind abnorm gering, was sich vermutlich aus dem Umstande erklärt, daß im Dampfe sowohl wie in der Flüssigkeit komplexe Moleküle enthalten sind; hierfür spricht auch die Thatsache, daß im kritischen Punkte die Dampfdichte der Essigsäure das 5.792fache der theoretischen ist, während für eine große Anzahl Substanzen dies Verhältnis ca. 4.4 beträgt. — Kritischer Druck und kritische Temperatur betrugen beim Kohlenstofftetrachlorid 34 180^{mm} und 283.15°, beim Zinnchlorid 28 080^{mm} und 318.7°.

Die Dampfdruckkurve des Wassers, welche Regnault nur bis zu 230° verfolgt hatte, wurde in ihrem weiteren Verlaufe von Cailletet und Colardeau[4]) untersucht, deren Messungen sich von 224° bis zum kritischen Punkte erstrecken. Das Wasser befand sich in einem Stahlcylinder, der durch Quecksilber abgesperrt war und mit geschlossenen Luftmanometern kommunizierte, deren Angaben mit dem offenen Manometer des Eiffelturms verglichen waren. Die Messungen schließen sich befriedigend den älteren Regnault's an; bis zu 365° war der Druck unabhängig von dem Volum, welches dem flüssigen Wasser und seinem gesättigten Dampfe zur Verfügung gestellt wurde; oberhalb dieser Temperatur aber erhielt man mit der Menge des eingeschlossenen Wassers variierende Kurven, so daß dieser Punkt

1) Journ. chem. Soc. (1891), **60**, 626.
2) Journ. chem. Soc. (1891), **60**, 630.
3) Journ. chem. Soc. (1891), **59**, 903 u. 911.
4) Compt. rend. (1891), **112**, 563 u. 1170.

als der kritische oder sogenannte „absolute Siedepunkt" des Wassers anzusehen ist. Der kritische Druck betrug 200.5 Atm. Die Dampfdruckkurve des Wassers ließ sich bei passender Wahl der Konstanten durch die Bertrand'sche Dampfdruckformel:

$$P = G \frac{T^{57.04}}{(T + 127)^{59.572}} \text{ Atm.}; \log G = 14.00527$$

wiedergeben, in welcher T die absolute Temperatur bedeutet.

Auch von Batelli[1]) sind die kritischen Daten des Wassers und einiger anderer Flüssigkeiten mit großer Genauigkeit bestimmt worden:

	Wasser	Schwefelkohlenstoff	Äther	
Kritische Temperatur	364.3°	273.05°	197.0°	
Kritischer Druck . .	194.61	82.87	35.77	Atm.
Kritisches Volum . .	4.812	2.651	4.8	ccm.

Wegen der großen theoretischen Wichtigkeit, welche die kritischen Daten durch die van der Waals'sche Theorie der übereinstimmenden Zustände gerade auch für die physikalisch-chemische Forschung, insbesondere für die Aufstellung von Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften gewonnen haben, sei auf die sehr vollständige Zusammenstellung der kritischen Daten hingewiesen, welche Heilborn[2]) erbracht hat.

Eine interessante, wenn auch wahrscheinlich nur annäherungsweise gültige Beziehung zwischen dem Molekulargewicht einer Substanz und ihren kritischen Daten ist von Guye[3]) aufgefunden worden; die kritische Dichte eines Stoffes in bezug auf Luft berechnet Verfasser nach van der Waals zu

$$d = 1146 \frac{T\delta}{\pi(1070 + T)};$$

darin sind T, π und δ kritische Temperatur, kritischer Druck und kritische Dichte (bezogen auf Wasser von 4°); die Zahlenwerte der beiden Konstanten, welche in obige Formel eingehen, entnahm Guye den an Stickstoff und Jodbenzol ausgeführten Bestimmungen.

In der folgenden Tabelle befinden sich die auf diese Weise für eine Anzahl Substanzen berechneten Werte der auf Luft bezogenen Dichte:

1) Mem. d. Roy. Acc. di Sc. Torino (1890), [2] **41**; Wiedem. Beibl. (1891), **15**, 640.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **7**, 601.
1) Compt. rend. (1891), **112**, 1257.

Substanz	Formel	d	$M/28.87$
Wasserstoff	H_2	0.068	0.069
Äthylen	C_2H_4	0.99—0.87	0.97
Kohlensäure	CO_2	1.5—1.6	1.5
Schweflige Säure . . .	SO_2	2.2	2.2
Äthylalkohol	C_2H_6O	1.6—1.7	1.6
Propylalkohol (normal)	C_3H_8O	2.1	2.1
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	3.9	3.9
Jodbenzol	C_6H_5T	7.1	7.1

Die in der letzten Kolumne nach der Avogadro'schen Regel berechneten theoretischen Dampfdichten

$$d = \frac{M}{28.87}$$

(M = Molekulargewicht der betreffenden Substanz) sind in guter Übereinstimmung mit den aus den kritischen Daten sich ergebenden.

Die kritischen Temperaturen von Flüssigkeitsgemischen hat G. C. Schmidt[1]) in der Weise bestimmt, daß mit dem Gemisch beschickte und an ein Thermometer befestigte Röhrchen in einem Paraffinbad erhitzt und sowohl der Punkt, bei welchem der Meniskus verschwand, wie auch derjenige, wo Nebelbildung eintrat, notiert wurde. Von Mischungen gelangten u. a. Methylalkohol und Äther, Benzol und Äther, Propylalkohol und Äther, Benzol und Äthylamin, Äther und Äthylamin, Isopenten und Diäthylamin, Propionsäure und Äther, Essigsäuremethylester und Äther zur Untersuchung. Im ganzen zeigte sich die Formel von Pawlewski, wonach der kritische Punkt T eines Gemisches, welches n Gewichtsprozente einer Flüssigkeit mit der kritischen Temperatur T_1 und $100 - n$ Gewichtsprozente einer Flüssigkeit mit der kritischen Temperatur T_2 enthält, sich aus der Formel

$$T = \frac{n\,T_1 + (100 - n)\,T_2}{100}$$

berechnen läßt, recht gut bestätigt; die Abweichungen betrugen in maximo gegen 4^0 und liegen unregelmäßig nach beiden Seiten hin, so daß sie möglicherweise wenigstens zum Teil in der Unsicherheit der Beobachtungen ihre Ursache finden. Es läßt sich also der kritische Punkt eines Flüssigkeitsgemisches nach der gleichen Regel mit ziemlicher Genauigkeit berechnen, wie man spezifisches Volum, spezifisches Brechungsvermögen u. dgl. aus den für die reinen Flüssigkeiten gültigen Zahlen angenähert ermitteln kann.

Die Veränderung des Schmelzpunktes einiger orga-

1) Lieb. Ann. (1891), **266**, 266.

nischen Substanzen mit dem Drucke wurde von Damien[1]) studiert, wobei sich einige sehr bemerkenswerte Resultate ergaben. Eine Gleichung zweiten Grades erwies sich als Interpolationsformel zur Darstellung der Versuchsergebnisse geeignet; man kann die zum Drucke p Atm. gehörige Schmelztemperatur nach der Gleichung berechnen

$$t = t_o + a(p-1) - b(p-1)^2,$$

worin t_o den Schmelzpunkt unter dem Drucke einer Atmosphäre bedeutet.

Für eine Anzahl Substanzen bestimmte Damien die beiden entsprechenden Koeffizienten obiger Formel zu:

	a	b
Walrat	0.022034	0.0000166
Paraffin	0.029776	0.0000523
Wachs	0.020523	0.0000130
Naphthalin	0.035870	0.0000155
Mononitronaphthalin .	0.021056	0.0000610
p-Toluidin	0.014215	0.0000430
Diphenylamin	0.024156	0.0000850
Naphthylamin	0.017012	0.0001040

Da das quadratische Glied in allen Fällen negativ ist, so muß es einen Druck geben (sofern die Interpolationsformel bis zu solchen Drucken gültig ist), woselbst t ein Maximum besitzt; während also der Schmelzpunkt bei sämtlichen obigen Substanzen anfänglich durch Druck erhöht wird, müßte er hierauf bei fortgesetzter Drucksteigerung wiederum herunter gehen. Bei der Mehrzahl der untersuchten Stoffe sind wegen der Kleinheit von b diese Drucke zu hoch, als daß man sie experimentell realisieren könnte; beim α-Naphthylamin aber ließ sich ein solches Verhalten thatsächlich durch den Versuch nachweisen, wie es die folgenden Zahlen beweisen:

p	t beob.	t ber.
1	49.75	49.75
62	50.487	50.404
81	50.543	50.451
93	50.329	50.443
143	50.012	50.033
166	49.834	49.762
173	49.646	49.629

1) Compt. rend. (1891), **112**, 785.

Nach der bekannten Formel von James Thomson, welche eine Konsequenz der mechanischen Wärmetheorie bildet, findet bei allen den Substanzen eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch äußeren Druck statt, woselbst das spezifische Volum im flüssigen Zustande größer ist als im festen, und eine Erniedrigung im umgekehrten Falle. Repräsentanten der ersten Gattung von Stoffen sind bei nicht allzuhohen Drucken alle oben aufgeführten; ein Repräsentant der zweiten Gattung ist bekanntlich das Wasser. Naphthylamin gehört aber je nach dem Drucke, unter welchem die Schmelzung stattfindet, zur ersten oder zur zweiten Kategorie.

Die physikalischen Eigenschaften einer Anzahl allotroper Modifikationen verschiedener Elemente waren der Gegenstand einer Untersuchung Petersen's[1]); als Kriterien der Allotropie dienten Energieinhalt, spezifisches Gewicht, spezifische Wärme und Löslichkeit, Eigenschaften, die als weniger zweifelhafte Merkmale der Allotropie erscheinen als z. B. Farbe oder Krystallform. Die neuen Messungen Petersen's sind mit einigen älteren Daten in der nachfolgenden Tabelle (S. 9) zusammengestellt; die Oxydationswärmen sind in sogenannten mittleren Kalorien ausgedrückt (= 100 *g-cal.*)

Aus dem nebenstehenden Materiale läßt sich zunächst der Schluß ziehen, daß die früher vermutungsweise aufgestellte Regel, wonach die allotrope Änderung, wenn sie unter Wärmeentwickelung erfolgt, mit einer Zunahme der Dichte (und einer Abnahme der spezifischen Wärme) verbunden sein soll, beim Arsen entschieden nicht zutrifft; auch die verschiedenen Formen des Goldes und Silbers besitzen ungeachtet ihres verschiedenen Energieinhalts fast das gleiche spezifische Gewicht.

Für die Messungen höherer Temperaturen sind die Angaben von Wichtigkeit, welche Callendar und Griffiths[2]) über die Siedepunkte und Schmelzpunkte einiger Stoffe gemacht haben:

	Siedepunkt		Schmelzpunkt
Anilin	184.13	Zinn	231.68
Naphthalin. . .	217.94	Wismut . . .	269.22
Methylsalycat. .	223.03	Kadmium . .	320.68
Benzophenon . .	305.82	Blei	327.69
Quecksilber . .	356.76	Zink	417.57
Triphenylmethan	356.44		
Schwefel . . .	444.53		

Der Siedepunkt des Triphenylmethans bezieht sich auf 77.08, derjenige der übrigen Stoffe auf den Normaldruck von 76^{cm} ($g = 986.61$); die Bestimmungen wurden mittels des elektrischen Platinthermometers

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **8**, 601.
1) Chem. News (1891), **63**, 1.

Zustandsform	Oxydationswärme	Differenz	Atomvolumen
Arsen	(As^2, O^3)		
(α) stahlgraues, rhomboëdrisches	1568.3 K	$As_\alpha - As_\beta = 10.0\ K$	13.1
(β) schwarzgraues, amorphes	1548.4 K	$As_\gamma - As_\alpha = 33.4\ K$	15.94
(γ) braunes, amorphes	1635.0 K		15.99
Schwefel	(S, O^2)		
(α) rhombischer, in CS_2 löslich	710.8 K	$S_\beta - S_\alpha = 6.4\ K$	15.9
(β) monokliner, in CS_2 löslicher	717.2 K	$S_\gamma - S_\alpha = 9.1\ K$	16.4
(γ) amorpher, in CS_2 unlöslicher	719.9 K		17.1
Selen	(Se, O^2)		
(α) amorphes, in CS_2 lösliches	572.5 K	$Se_\alpha - Se_\beta = 10.5\ K$	18.4
(β) monoklines, in CS_2 lösliches	562.0 K	$Se_\alpha - Se_\gamma = 14.3\ K$	17.7
(γ) krystallinisches, in CS_2 unlösliches	558.2 K		16.5
Silber	(Ag^2, O)		
(α) mit Kupfer gefällt	59.0 K	$Ag_\beta - Ag_\alpha = 32.8\ K$	10.3
(β) mit $FeSO_4$ gefällt, oktaëdrisch und hexaëdrisch	124.7 K		10.3
Gold	$(Au^2, O^3, 3H^2O)$		
(α) aus $AuCl_3$, zusammenbackendes, helles	− 131.9 K	$Au_\beta - Au_\alpha = 32.1\ K$	10.17
(β) aus $AuHBr_4$, dunkles, feines Pulver	− 67.7 K	$Au_\gamma - Au_\alpha = 47.0\ K$	10.14
(γ) aus $AuBr$, metallglänzendes	− 37.9 K		10.00
Phosphor			
(α) gelber, krystallinischer		$P_\alpha - P_\beta > 100\ K$	17.0
(β) roter, amorpher			14.7
Kohlenstoff	(C, O^2)		
(α) amorpher	965.3 − 969.8 K	$C_\alpha - C_\beta = 31.7\ K$ bis 36.2 K	6.7—8.0
(β) als Graphit	933.6 K		5.3
(γ) als Diamant	932.4 − 945.5 K		3.4

ausgeführt, welches auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Platins mit der Temperatur beruht und durch Vergleich mit einem Luftthermometer geeicht wurde. Besonders hervorzuheben ist, daß der Siedepunkt des Schwefels fast 4° niedriger liegt, als Regnault angegeben hat.

Einen neuen Beitrag zur Bestimmung einer oberen Grenze für die Wirkungssphäre der Molekularkräfte hat P. Drude[1]) geliefert, welcher mittels optischer Methoden die Dicke des schwarzen Fleckes bestimmte, der sich unter geeigneten Bedingungen in einer aus Plateau'scher Flüssigkeit hergestellten Seifenlamelle ausbildet. Der Brechungskoeffizient der den schwarzen Fleck bildenden Flüssigkeit war um eine Einheit der zweiten Dezimale kleiner als der Brechungskoeffizient der farbigen Teile; die Dicke der Seifenlamelle im schwarzen Fleck war konstant und betrug 17×10^{-6} mm, aus welcher Zahl Drude berechnet, daß die Größe der Wirkungssphäre der Molekularkräfte jedenfalls unter 8.5×10^{-6} mm liegen muß.

Theorie der flüssigen und festen Lösungen.

Der osmotische Druck, welcher in der modernen Theorie der Lösungen eine so entscheidende Rolle gespielt hat, war der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen. Man definiert denselben bekanntlich theoretisch als den Druck, welcher auf eine Wand ausgeübt wird, die eine Lösung vom reinen Lösungsmittel scheidet und letzterem den freien Durchgang gestattet, nicht aber dem gelösten Stoffe; es ist dieser, auf eine sogenannte „halbdurchlässige“ oder „semipermeable“ Wand ausgeübte Druck gleichzeitig ein Maß des Arbeitsaufwandes, dessen es zur Trennung von Lösung und reinem Lösungsmittel bedarf.

Nachdem M. Traube (1867) in den Niederschlagsmembranen von Ferrocyankupfer eine derartige Wand entdeckt hatte, gelang Pfeffer (1877) die Messung des osmotischen Druckes, indem die zarte Ferrocyankupfermembran in eine Thonzelle eingelagert und so gegen Drucke von mehreren Atmosphären widerstandsfähig gemacht wurde. Taucht man eine derartige, mit einer wässerigen Lösung gefüllte Zelle in reines Wasser, so diosmiert letzteres in die Zelle, und wenn diese wohl verschlossen ist, so stellt sich ein anfänglich immer wachsender Druck in ihr her, der nach einiger Zeit konstant wird und an einem Manometer, das mit der Zelle kommuniziert, abgelesen werden kann.

1) Wied. Ann. (1891), **43**, 158.

Nach einem von dem soeben angedeuteten Pfeffer'schen in keinem wesentlichen Punkte abweichenden Verfahren hat Adie[1]) einige Salze (KNO_3, KJ, K_2SO_4, Kobeltcyanid, Kalialaun, Ferrocyankalium u. a.) untersucht; die experimentellen Schwierigkeiten waren groß und die erhaltenen Zahlen ziemlich schwankend; da außerdem nicht darauf geachtet wurde, ob die Bedingung, daß die Membran für das betreffende Salz undurchlässig sei, hinreichend erfüllt war, so dürften die mitgeteilten Zahlen in den meisten Fällen erheblich kleiner sein als dem wirklichen Werte des osmotischen Druckes entspricht, z. B. sicherlich beim KNO_3, welches nach den älteren Beobachtungen von Pfeffer und Tammann durch die Ferrocyankupfermembran reichlich diosmiert; damit erklärt sich wohl zur Genüge, daß einzelne Folgerungen aus der van 't Hoff'schen Theorie sich bestätigt fanden, andere nicht.

Der gleiche Einwand ist gegen die Betrachtungen Lothar Meyer's[2]) zu erheben, welcher bei Besprechung der Messungen Adie's und der älteren Pfeffer'schen das Gesetz von van 't Hoff in einzelnen Fällen gut bestätigt, in anderen aber entschiedene Abweichungen findet. Die direkten Messungen des vom Kalisalpeter ausgeübten osmotischen Druckes führten zu bedeutend kleineren Werten, als unter der Annahme einer Dissociation in die Jonen zu erwarten wäre; aber gerade hier ist schon von Pfeffer konstatiert und von Tammann[3]) bestätigt worden, daß dieses Salz die Ferrocyankupfermembran reichlich zu durchdringen vermag, ein Umstand, welcher natürlich jedem Einwande gegen die Theorie den Boden entzieht. Die Berechnung, welche man in der gleichen Arbeit findet und wonach die Gefrierpunkts- und Dampfdruckbestimmungen von Lösungen ebenfalls mit van 't Hoff's Gesetz kollidieren sollen, beruht auf einer irrtümlichen Deutung der Formeln van 't Hoff's[4]).

So ist denn auch Tammann[5]) in einer soeben erschienenen Arbeit auf Grund vergleichender Messungen, welche über die Fähigkeit verschiedener Salze die Ferrocyankupfermembran zu durchdringen, angestellt wurden, zu dem quantitativen Ergebnis gelangt, daß der direkt gemessene osmotische Druck um so mehr hinter dem theoretischen zurückbleibt, je weniger die Ferrocyankupfermembran der Bedingung einer semipermeablen Wand Genüge leistet, je leichter also das Salz durch die Membran zu diffundieren vermag; hierdurch ist der unzweifelhafte Nachweis erbracht, daß in der That die ungenügende Realisierung einer halbdurchlässigen Wand als der Grund der scheinbaren Diskrepanz von Theorie und Messung anzusehen ist. Nach den Erfahrungen Tammann's empfiehlt es sich, für genaue

1) Journ. Chem. Soc. (1891), **59**, 344. 2) Ber. der Berl. Akad. (1891), 481.
3) Wied. Ann. (1888), **3**, 299.
4) Vergl. darüber Chem. Centralbl. **92**, I, 264.
5) Zeitschr. physik. Chem. (1892), **9**, 97.

osmotische Messungen die Membranogene (z. B. Kupfersulfat und Ferrocyankalium) in größerer Menge auf beiden Seiten der Niederschlagsmembran in Anwendung zu bringen; leider entsteht hierdurch eine weitere Komplikation insofern, als man den osmotischen Druck der gelösten Substanz nicht direkt erhält, sondern dem Umstand Rechnung tragen muß, daß auch die Membranogene selber sich an der Druckwirkung beteiligen. Außerdem kann natürlich auch eine chemische Wechselwirkung zwischen Membranogen und gelöstem Stoffe störend wirken; hierauf deuten in der That die Ergebnisse der vorläufigen, bisher von Tammann gemachten Messungen hin, welche über den osmotischen Druck von in Kupfersulfatlösung befindlichem Rohrzucker und Isobutylalkohol angestellt sind.

Von hohem physiologischen nicht minder wie physikalisch-chemischen Interesse sind diejenigen osmotischen Versuche, welche auf der Eigenschaft des lebenden Protoplasmas basieren, dem Wasser leicht den Durchgang zu gestatten, nicht aber vielen gelösten Stoffen; gerade die zunächst die Pflanzenphysiologen interessierenden Erscheinungen der Plasmolyse waren es ja, deren nähere Untersuchungen die hohe physikalische und molekulartheoretische Bedeutung der osmotischen Druckwirkungen in ein helles Licht rückten.

Es ist nun Wladimiroff[1]) gelungen, an den Bakterienzellen ähnliche osmotische Erscheinungen aufzufinden, wie sie die bekannten Versuche des Amsterdamer Pflanzenphysiologen de Vries, die mit den Zellen lebender Pflanzen, oder diejenigen Hamburger's, die mit den roten Blutkörperchen angestellt sind, erkennen lassen. Bei den Pflanzenzellen läßt sich der Moment, in welchem Plasmolyse eintritt, d. h. der osmotische Druck der bespülenden Lösung eben denjenigen des Zellsaftes zu übersteigen beginnt, mittels mikroskopischer Beobachtung direkt ermitteln. Da nun aber wegen der Kleinheit der Bakterien eine direkte Beobachtung dieses Augenblicks sich verbietet, so mußte nach einem anderen Indikator gesucht werden, als welcher die Eigenbewegung der Mikroben sich empfahl. Es wurden die Messungen dementsprechend in der Weise ausgeführt, daß die Bakterien in Lösungen von immer zunehmendem Gehalt gebracht und diejenigen Konzentrationen aufgesucht wurden, bei denen die Eigenbewegung der Mikroben entweder sehr träge und mühselig oder aber völlig gehemmt war. Das Mittel aus diesen beiden Konzentrationen war der gesuchte Wert, welcher sich in den meisten Fällen bis auf wenige Prozente genau bestimmen ließ.

Bei einer Anzahl Neutralsalze erwiesen sich in der That für die gleiche Bakterienart die auf obigem Wege ermittelten Konzentrationswerte als isosmotische (isotonische); hierdurch ist es im höchsten Maße wahrscheinlich gemacht, daß die Vernichtung der

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891). 7, 524.

Eigenbewegung eine osmotische Wirkung ist. Einige wenige Salze hoben die Eigenbewegung der Bakterien schon bei viel kleineren Konzentrationen auf; hier scheint eine spezifische Giftwirkung vorzuliegen. Andere wirkten erst in nicht unerheblich höheren Konzentrationen, als dem osmotischen Druck der sich normal verhaltenden Salze entsprach; hier liegt die Annahme nahe, daß für diese Salze der Protoplasmaschlauch der betreffenden Bakterien permeabel sei.

Von dem gleichen Gesichtspunkte aus hat Tammann[2]) einige von O. Nasse angestellte physiologische Versuche diskutiert, welche ebenfalls höchst wahrscheinlich eine osmotische Erscheinung betreffen. Schon im Jahre 1875 hat O. Nasse die wasseranziehende Kraft von Salzlösungen zu messen und damit zum erstenmale isosmotische Konzentrationen zu ermitteln gesucht und es sind daher diese Experimente als Vorläufer der bekannten Untersuchnngen von de Vries, Hamburger, Janse, Wladimiroff u. a. zu betrachten. Die Methode von Nasse bestand in Aufsuchung der Konzentration von Lösungen, bei welchen Froschmuskeln ihre Fähigkeit, auf elektrische Reize zu reagieren, am längsten behalten; so verlieren dieselben in Kochsalzlösungen, die mehr oder weniger als 0.6 $^0/_0$ NaCl enthalten, diese Fähigkeit schneller, als gerade in 0.6 $^0/_0$er Lösung.

Die Diskussion der von Nasse gefundenen Zahlen ergiebt nun, daß für eine Gruppe von Salzen die in jener Weise bestimmten Konzentrationen isosmotische, also Lösungen gleichen osmotischen Druckes, gleichen Gefrierpunktes und gleicher Dampfspannung sind; bei einer zweiten Gruppe sind die Konzentrationen zu groß, bei einer dritten zu klein. Bei der zweiten liegt wieder die Annahme nahe, daß ihre Salze das Protoplasma derjenigen Zellen, deren Turgeszenz die Reizfähigkeit des Muskels bedingt, zu durchdringen vermögen, bei der dritten, daß ihre Salze eine spezifische Giftwirkung ausüben. Daß die Reizbarkeit des Muskels aber thatsächlich an einen bestimmten Turgor der Nerven oder Muskelzellen gebunden ist, scheint ziemlich sicher erwiesen.

Die von Nasse bei den Salzen der ersten Gruppe gefundenen isosmotischen Konzentrationen sind nicht nur ihrem Verhältnis, sondern auch ihrem Absolutwerte nach mit denen Hamburger's übereinstimmend; es folgt daraus, daß in den Nervenzellen der gleiche osmotische Druck herrscht, wie in den roten Blutkörperchen, mit denen Hamburger operierte, nämlich ein Druck von ca. 4.0 Atm.; in den Pflanzenzellen beträgt der Druck unter den verschiedensten Bedingungen ca. 4.5 Atm. Etwa der vierfache ist der osmotische Druck in denjenigen Protoplasten, welche als Vorratskammer für gelöste Reservestoffe dienen (z. B. im Zellinhalt der roten Rüben), sowie in den Zellen der Bakterien; es ist evident, wie sehr letztere durch ihren abnorm hohen Druck bei ihrem Zerstörungswerke unterstützt werden.

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 8, 685.

Von verschiedenen Forschern ist der Versuch gemacht worden, das Verhalten der verdünnten Lösungen in ähnlicher Weise aus kinetischen Anschauungen durch molekulartheoretische Betrachtungen zu erklären, wie es für den gasförmigen Aggregatzustand mit so großem Erfolge durchgeführt ist. Das Grundgesetz der van 't Hoff'schen Theorie der Lösungen lautet bekanntlich: Der osmotische Druck eines in Lösung befindlichen Stoffes ist ebenso groß, wie der Gasdruck, den man beobachten würde, wenn man das (indifferente) Lösungsmittel entfernte und den gelösten Stoff als Gas den gleichen Raum erfüllend zurückließe, und eine (verdünnte) Lösung enthält in der Volumeneinheit die gleiche Anzahl gelöster Moleküle, wie sie bei gleicher Temperatur in der Volumeneinheit eines Gases, welches unter einem dem osmotischen gleichen Drucke steht, vorhanden sind. Eine in verdünnter Lösung befindliche Substanz gehorcht mit anderen Worten den Gasgesetzen von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro.

Nun führen bekanntlich die Anschauungen der kinetischen Gastheorie mit Zuhilfenahme gewisser einfacher Annahmen zu obigen Gesetzen, insofern als es gelungen ist, letztere unter wenigen einfachen Voraussetzungen aus dem Spiele der hin- und herfahrenden Moleküle zu erklären; es scheint jedoch der Hinweis am Platze, daß historisch jene fundamentalen Gesetze der Physik und physikalischen Chemie zunächst unabhängig von den speziellen Vorstellungen der kinetischen Gastheorie aufgefunden und erst später, als sie bereits ein gesicherter Besitz der Wissenschaft geworden waren, aus diesen deduziert wurden.

Ganz ähnlich liegt die Sache nun auch bei den verdünnten Lösungen; die Gesetze, welche ihr Verhalten regeln, sind von van 't Hoff zunächst rein empirisch aus gewissen, teils direkt erhaltenen, teils durch thermodynamische Schlußfolge erweiterten Versuchresultaten abgeleitet und das Ergebnis war die Entdeckung der weitgehenden Analogie, welche zwischen dem Zustande der Materie in verdünnter Lösung und als Gas besteht. Es liegt nun sehr nahe, diese Analogie auch auf den Molekularzustand zu übertragen und insbesondere bietet sich die Auffassung dar, daß der osmotische Druck einer Lösung wie der Gasdruck kinetischer Natur, also eine Folge des Anpralls der Moleküle des gelösten Stoffes gegen die halbdurchlässige Wand sei. Derartige Versuche, die Gesetze der verdünnten Lösungen ohne Zuhilfenahme der Thermodynamik unmittelbar aus dem Spiel der Molekularkräfte und Molekularbewegungen herzuleiten, sind von Boltzmann[1]), Lorentz[2]) und Riecke[3]) gemacht worden.

Von jedem der genannten Forscher wird die Annahme eingeführt, daß die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Be-

---

1) Zeitschr. physik. Chem. (1890) 6, 474 und (1891), 7, 88.
2) Ibid. 7, 36. 3) Ibid. 6, 564.

wegung der in Lösung befindlichen Moleküle ebenso groß ist wie bei den Molekülen eines Gases, dessen Temperatur derjenigen der Lösung gleich ist. Diese Annahme liegt um so näher, als sie bereits auf die Flüssigkeiten durch die Theorie von van der Waals mit Erfolg übertragen worden ist. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes sind nach Boltzmann außer den Wechselwirkungen zwischen Wand und den anprallenden Molekülen, die bereits bei Ableitung des Gasdrucks in Rechnung zu setzen waren, außerdem noch die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels in Betracht zu ziehen; aber in welcher Weise dies zu geschehen hat, darüber einleuchtende und mit der Erfahrung stimmende Annahmen aufzustellen, dürfte die schwierige Aufgabe sein, deren befriedigende Lösung erst von der Zukunft zu erwarten ist. Boltzmann gelangt unter der Annahme, daß einerseits die Distanz zweier benachbarten Salzmolekülzentra gegen die zweier benachbarten Flüssigkeitsmolekülzentra sehr groß und daß andererseits der Raum der Flüssigkeit, welcher durch die Anwesenheit der Moleküle des gelösten Stoffes modifiziert wird, klein ist gegen den Gesamtraum der Flüssigkeit, zu dem gewünschten Endresultate, nämlich daß der osmotische Druck, welchen ein gelöster Stoff auf eine semipermeable Wand ausübt, dem entsprechenden Gasdruck gleich ist. Lorentz macht die Annahme, daß der gelöste Stoff seitens des Lösungsmittels eine Anziehung erfährt, die gleich und entgegengesetzt der Kraft ist, die auf die verdrängte Menge Flüssigkeit wirken würde, und Riecke geht von der Vorstellung aus, daß die Anzahl der Zusammenstöße, welche zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes stattfinden, gegenüber der Anzahl Zusammenstöße mit den Molekülen des Lösungsmittels verschwindet.

Boltzmann und Riecke weisen beide darauf hin, daß auf dem gleichen Wege sich auch die Theorie der Hydrodiffusion ableiten läßt, welche von Nernst[1]) aus den Gesetzen des osmotischen Drucks unabhängig von speziellen kinetischen Anschauungen entwickelt worden ist; für die Wechselwirkung der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungmittels muß die Annahme gemacht werden, daß sie in einem Widerstande besteht, welchen die in der Flüssigkeit wandernden Salzmoleküle erfahren und welcher ihrer Geschwindigkeit proportional ist. Bei Riecke finden sich diese Gedanken, die Boltzmann nur kurz andeutet, vollständig durchgeführt und es gelang Riecke sogar die Berechnung der mittleren Weglänge der in Lösung befindlichen Moleküle, für die seine Molekulartheorie der Diffusion und Elektrolyse zu dem Ausdruck führt:

$$\lambda = \frac{3k}{8.64 \times 10^4 . u};$$

1) Zeitschr. physik. Chem. (1888), **2**, 613.

k ist der Diffusionskoeffizient (gemessen in den hierbei üblichen Einheiten des Tages für die Zeit und des Centimeters für die Länge) und u die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle des gelösten Stoffes, welche mit derjenigen eines Gases von gleichem Molekulargewicht identisch ist. Auf diesem Wege ergeben sich z. B. folgende mittlere freie Weglängen:

Substanz	k	mittl. Weglänge λ
Harnstoff	0.81	0.068×10^{-8} cm
Chloralhydrat . . .	0.55	0.094 "
Mannit	0.38	0.068 "
Rohrzucker	0.31	0.077 "

In ähnlicher Weise lassen sich auch die mittleren Weglängen der freien Ionen aus den Kohlrausch'schen Beweglichkeiten berechnen; in allen Fällen sind die Weglängen erheblich kleiner als im Gaszustande, was sich aus dem häufigen Anprall der Moleküle der gelösten Stoffe an die des Lösungsmittels erklärt. Die Betrachtungen führen zu den gleichen Formeln, welche Nernst für die Diffusion gelöster Salze und für die elektrische Potentialdifferenz von Salzlösungen aufgestellt hat.

Lorentz schließlich macht einen Versuch, die Raoult-van 't Hoff'schen Gesetze der Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung molekulartheoretisch abzuleiten und geht dabei von der Annahme aus, daß die Konzentration der Moleküle des gelösten Stoffes an der freien Oberfläche der Flüssigkeit verschwindend klein ist, eine Annahme, die in dem Falle, daß der gelöste Stoff an der Verdampfung sich nicht beteiligt, gewiß statthaft erscheint. Nun behalten aber bekanntlich die Gesetze der Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigung ihre volle Gültigkeit auch in dem Falle, wo diese Bedingung nicht erfüllt, obige Annahme also unstatthaft ist, und es dürfte daher prinzipiell verfehlt sein, auf einer derartigen Annahme einen Erklärungsversuch der genannten Erscheinungen gründen zu wollen, dessen Unzulänglichkeit von vornherein einleuchtet.

Eine eigenartige Stellung unter den Lösungen nehmen die kolloidalen ein; alle bisherigen Beobachtungen stimmen darin überein, daß diese einen eminent kleinen osmotischen Druck ausüben, die gelöste Substanz also ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen muß. Dies bestätigen einige neuere Versuche, die Sabanejew und Alexandrow [1]) über die Gefrierpunktserniedrigung anstellten, welche Wasser durch Zusatz von Eieralbumin erfährt. Es ergab sich z. B.:

1) Journ. russ. Ges. (1891), **2**, 7—19; referiert Zeitschr. physik. Chem. (1892), **9**, 88.

Menge des Eiweiß in 100 g Wasser	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekular-gewicht
14.5	0.020	14 000
26.1	0.037	13 000
44.5	0.060	14 000

Freilich sind derartige Messungen dem Einwande ausgesetzt, daß die beobachteten, an sich schon sehr kleinen Erniedrigungen obenein mehr oder weniger vollständig auf Rechnung von Verunreinigungen des Kolloids zu setzen und demgemäß die in der dritten Kolumne verzeichneten Molekulargewichte nur als untere Grenzwerte aufzufassen seien.

In Übereinstimmung mit dieser Anschauung sind die Ergebnisse, zu welchen Barus und Schneider[1]) bei Untersuchung des Verhaltens kolloidaler Silberlösungen gelangt sind, deren Herstellung nach der Vorschrift von Carey Lea durch Reduktion von Silbernitrat mit einem Gemisch von Eisenvitriol- und Natriumcitratlösung geschah; aus den Erscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Sedimentation, des optischen und thermischen Verhaltens der kolloidalen Lösungen wurde übereinstimmend der Schluß gezogen, daß das kolloidale Silber aus mechanisch äußerst fein verteilten Partikelchen normalen Silbers bestehe und daß ein zwingender Grund zur Annahme eines allotropen Moleküls nicht vorläge.

Bekanntlich hat vor einiger Zeit van't Hoff[2]) den Versuch gemacht, die für die flüssigen Lösungen aufgefundenen Gesetze auf diejenigen molekularen Gemische zu übertragen, welche im starren Aggregatzustande sich befinden; derartige „feste Lösungen“ sind die Metallegierungen und vor allem die sogenannten „isomorphen Gemenge“. Den einfachsten Fall hat man sicherlich auch hier dann vor sich, wenn im Gemenge ein Stoff im großen Überschusse vorhanden ist, d. h. im Falle einer verdünnten festen Lösung. Nach van't Hoff befindet sich auch hier die gelöste Substanz unter einem bestimmten Partialdrucke, welcher dem osmotischen Drucke der flüssigen Lösungen nicht nur vollkommen analog, sondern auch den gleichen Gesetzen unterworfen sein soll.

Eine Folgerung aus diesen Anschauungen besteht darin, daß durch das Gefälle des osmotischen Druckes auch bei den festen

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 8, 278—298.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1890), 5, 322.

Lösungen der gelöste Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration getrieben, daß mit anderen Worten auch den im festen Aggregatzustande befindlichen Stoffen ein Diffusionsvermögen zugeschrieben werden muß; nur ist zu erwarten, daß die Diffusion im festen Zustande wegen des großen Reibungswiderstandes, den der gelöste Stoff bei seiner Wanderung erfährt, unvergleichlich viel langsamer vor sich geht. Mehrere Erscheinungen, die für die Richtigkeit obiger Folgerung sprechen, hat bereits van't Hoff (l. c.) zusammengestellt; einen sehr eklatanten Fall beobachteten Bellati und Lussana[1]), die in mannigfach abgeänderter Versuchsanordnung zum gleichen Resultat gelangten, daß naszierender Wasserstoff Eisen bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig leicht zu durchdringen im stande sei. Ein Barometer wurde z. B. oben durch eine aufgesetzte Eisenplatte verschlossen und durch Aufkitten eines Glasringes ein Voltameter hergestellt, dessen Boden und gleichzeitig Kathode eben die Eisenplatte bildete; alsbald fiel das Quecksilber im Barometer, indem der auf der oberen Seite der Eisenplatte elektrolytisch entwickelte Wasserstoff in die Barometerleere diffundierte. Mit zunehmender Temperatur stieg die Permeabilität des Eisens. Freilich kann bei diesen Versuchen immerhin noch an die Möglichkeit gedacht werden, daß man es nicht sowohl mit einer Diffusion im festen Aggregatzustande, als vielmehr mit einer Effusion des gasförmigen Wasserstoffs durch sehr enge Poren zu thun hat, wiewohl aus mancherlei Gründen diese Annahme des Unwahrscheinlichen genug bietet.

Wenn man eine flüssige Lösung zum Gefrieren bringt, so scheidet sich bekanntlich in der Regel das Lösungsmittel im reinen Zustande aus; für diesen Fall gelten die Raoult-van't Hoffschen Formeln. In einigen wenigen Fällen beobachtet man aber erheblich kleinere Gefrierpunktserniedrigungen, als sich aus dem Molekulargehalt an gelöster Substanz nach den erwähnten Formeln berechnet; van 't Hoff deutete diese Erscheinung dahin, daß in solchen Fällen ein Gemenge von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe, eine „feste Lösung“, auskrystallisiert. Diese Vermutung ist nun von van Bijlert[2]) einer eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen worden. Da bei teilweisem Ausfrieren eine vollständige Trennung von Mutterlauge und ausgefrorenem Krystall unmöglich ist, so konnte die Frage, ob in den abgeschiedenen Krystallen der gelöste Stoff in fester Lösung enthalten ist und bis zu welcher Konzentration, durch direkte analytische Bestimmung nicht entschieden werden, wenn nicht die Menge der an den Krystallen haftenden Mutterlauge bekannt war. Die Bestimmung der letzteren geschah nun auf Grund folgender Überlegung.

---

1) Atti R. Ist. veneto (1890), [7], 1, 1173; referiert Zeitschr. physik. Chemie (1891), 7, 229.

2) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 8, 343.

Befindet sich gleichzeitig in der flüssigen Lösung eine dritte Substanz, welche normale Depression hervorbringt, von der also anzunehmen ist, daß sie nicht mit auskrystallisiert, so wird die Menge, die man von ihr in der Krystallmasse vorfindet, der Quantität der anhaftenden Mutterlauge entsprechen und somit letztere berechnen lassen. Natürlich liefert diese Methode um so genauere Resultate, je vollständiger die Trennung von Krystall und Lauge gelingt. Für die Wahl des dritten Körpers war natürlich gleichzeitig seine leichte Analysierbarkeit maßgebend.

Die Resultate, zu denen van Bijlert auf dem beschriebenen Wege gelangte, waren folgende: Beim Ausfrieren der Lösungen von Thiophen in Benzol, wobei als dritter Körper Diphenylamin oder Jod diente, findet ein Mitauskrystallisieren des Thiophens im Betrage von etwa 14 $^0/_0$ der ursprünglich in der Lösung herrschenden Konzentration statt. Bei Lösungen von m-Kresol in Phenol war auffallender Weise ein Mitauskrystallisieren des gelösten Stoffes nicht zu konstatieren, wenigstens nicht nach der beschriebenen Methode. In obigen beiden Fällen waren die Gefrierpunktserniedrigungen kleiner, als sich aus dem Molekulargewichte der gelösten Substanz berechnet. Bei Lösungen von Antimon in Zinn (dritter Körper Silber) und von β-Naphthol in Naphthalin (dritter Körper Jod), in welchen Fällen sogar Zusatz des zu lösenden Stoffes den Gefrierpunkt erhöht, ergab sich, daß die auskrystallisierende feste Lösung einen größeren Prozentgehalt der gelösten Substanz enthält, als die zurückbleibende flüssige.

Eine weitere Anzahl von Beispielen für den Fall, daß aus einem flüssigen Gemische zweier Stoffe eine feste Lösung auskrystallisiert, wurde in einer fast gleichzeitig erschienenen Arbeit von Küster[1]) erbracht, welcher den Gefrierpunkt eines Gemisches zweier isomorpher organischer Verbindungen in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersuchte. Bei isomorphen und gleichzeitig chemisch nahe verwandten Stoffen gilt die Regel: Der Schmelzpunkt eines isomorphen Gemisches ist aus denen der beiden Komponenten und seiner molekularen Zusammensetzung berechenbar, d. h. der Schmelzpunkt ist eine additive Eigenschaft des Gemisches und ändert sich kontinuierlich mit seiner prozentischen Zusammensetzung. Man erhält eine bessere Übereinstimmung, wenn man der Rechnung die Zusammensetzung nach Molekülen, nicht nach Gewichtsprozenten zu Grunde legt. Als isomorph erwiesen sich: Hexachlor-α-keto-γ-R-penten, C_6Cl_6O, u. Pentachlormonobrom-α-keto-γ-R-penten, C_6Cl_5BrO; m-Chlornitrobenzol, $C_6H_4ClNO_2$, u. m-Bromnitrobenzol, C_6H_4BrNO; Trichloracetamid, CCl_3CONH_2, und Tribromacetamid, CBr_3COHN_2; α-Monochlorzimmtaldehyd, $C_6H_5—CH=CCl—CHO$, u. α-Monobromzimmtaldehyd, $C_6H_5—CH=CBr—CHO$; Dihydronaphthalin, $C_{10}H_{10}$,

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 8, 577.

und Naphthalin, $C_{10}H_8$; Monochlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)_2$, und Monobromhydrochinon, $C_6H_3Br(OH)_2$; Diacetylmonochlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OCOCH_3)_2$, und die entsprechende Bromverbindung; nicht isomorph waren Acetanilid, $CH_3CONHC_6H_5$, und p-Nitroacetanilid, $CH_3CONHC_6H_4NO_2$.

Im allgemeinen besitzt der ausgefrorene Bestandteil nicht genau die gleiche Zusammensetzung wie die zurückbleibende Lösung; bei den ersten Ausscheidungen herrscht die Substanz mit höherem Schmelzpunkt, bei sehr naheliegendem Schmelzpunkt wahrscheinlich diejenige mit größerem Krystallisationsvermögen vor. Ob Schmelzfluß und feste Masse gleiche Zusammensetzung besitzen oder nicht, erkennt man am einfachsten daran, ob der Schmelzpunkt von der ausgefrorenen Menge unabhängig ist oder nicht. Nur im ersten Falle ändert die Lösung, während sie gefriert, ihre Zusammensetzung und demgemäß auch ihren Schmelzpunkt nicht.

Die beiden letzt erwähnten Arbeiten sind der erste Schritt auf dem Wege, welcher uns zu einem tieferen Einblick in den Gleichgewichtszustand zwischen aus zwei Komponenten bestehenden festen und flüssigen Lösungen zu führen verspricht; der etwas kompliziertere Fall, welcher die Löslichkeit eines aus zwei Stoffen bestehenden Mischkrystalls betrifft, und zwar in einem Lösungsmittel, welches mit keinem der beiden Komponenten identisch ist, wird bei der Besprechung der chemischen Gleichgewichtszustände erörtert werden.

Schließlich sei noch einer interessanten Anwendung Erwähnung gethan, welche die Annahme „fester Lösungen" auf die Theorie des Färbeprozesses erfahren hat. Nach O. N. Witt[1]) beruht die Aufnahme des Farbstoffs seitens der Faser weder in einer grob mechanischen Einlagerung des ersteren, noch in einer chemischen Verbindung zwischen beiden — gegen jede dieser beiden, bisher vielfach verfochtenen Anschauungen lassen sich gewichtige Bedenken anführen — sondern in einer Auflösung des Farbstoffs in der Faser, d. h. in der Bildung einer festen Lösung. Von den mehrfachen Gründen, welche Witt für die Zulässigkeit dieser Annahme anführt, sind hervorzuheben, daß die gefärbte Faser nicht die Farbe des festen, sondern des gelösten Farbstoffes aufweist; mit Fuchsin gefärbte Fasern sind z. B. rot und nicht metallglänzend grün. Rhodamin fluoresziert nicht im festen Zustande, wohl aber in Lösung; mit Rhodamin gefärbte Seide zeigt nun aber deutliche Fluoreszenz, was entschieden dafür spricht, daß der Farbstoff sich im gelösten Zustande befindet. Im Sinne dieser Anschauungen ist der Färbeprozeß vollkommen vergleichbar dem Ausschütteln wässeriger Lösungen irgendwelcher Stoffe durch ein zweites Lösungsmittel (Äther, Schwefelkohlenstoff) und die

1) Färber-Zeitung (1890/91), 1; referiert Zeitschr. physik. Chem. (1891), 7, 93 und ausführlicher Chem. Centralbl. (1890), II, 1039.

Gesetze der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln werden somit unmittelbar anwendbar auf den Färbeprozeß. Der Thatsache ferner, daß in verschiedene Fasern der gleiche Farbstoff sich mit verschiedener Farbe einlagert, läßt sich die bekannte Erscheinung als vollständiges Analogon an die Seite stellen, wonach z. B. Jod in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe in Lösung geht. Das Wesen der sogenannten „adjektiven Färbungen" würde nach Witt darin bestehen, daß die mitwirkende Beize zunächst von der Faser gelöst wird und dann ihrerseits den in die Faser hineindiffundierenden Farbstoff in Lösung erhält, indem sie eine Steigerung der Löslichkeit des Farbstoffs in der Faser herbeiführt. — Es scheint dem Referenten von größtem Interesse, eine quantitative Untersuchung der Verteilung eines Farbstoffs zwischen Faser und Bad durchzuführen, wodurch die Zulässigkeit der an sich sehr einleuchtenden und auch in technischer Hinsicht zweifellos sehr wichtigen Entwickelungen Witt's einer weiteren und zwar sehr scharfen Prüfung unterzogen und möglicherweise auch das Molekulargewicht des gelösten Farbstoffs bestimmt werden könnte.

Periodisches System der Elemente.

Von J. Walker[1]) ist eine Abänderung des von Mendelejeff gegebenen Schemas, welches die periodischen Gesetzmäßigkeiten der Elemente anschaulich macht, vorgeschlagen worden. (Siehe Tabelle p. 22.)

Auf diese Weise kommt der Sauerstoff neben den Schwefel; Fluor reiht sich den Halogenen an. Lithium ist dem nahe verwandten Magnesium, Beryllium dem Aluminium, Bor dem Silicium benachbart. Die Nichtmetalle scheiden sich scharf von den Metallen; es ist möglich, eine gerade Linie zu ziehen, welche die Grenzscheide zwischen diesen beiden Gruppen von Elementen bildet. Freilich bleiben einige Unebenheiten auch bei dieser Anordnung bestehen, insbesondere erscheinen als die Fortsetzung von Lithium und Natrium die Metalle Kupfer, Silber, Gold, während Kalium, Rubidium und Cäsium jenen Elementen doch ersichtlich viel näher stehen. — Einige weitere Bemerkungen zum periodischen System machte Tschitscherin, die dem Referenten jedoch nur auszugsweise[2]) vorliegen; es genüge deshalb die Bemerkung, daß von diesem Autor hauptsächlich die Beziehungen zwischen Atomvolum und Atomgewicht besprochen werden.

1) Chem. News (1891), **63**, 251.
2) Chem. Centralbl. **91**, I, 125.

Gruppe			Grade Reihen 4	6	8	10	12
I.			K	Rb	Cs	—	—
II.			Ca	Sr	Ba	—	—
III.			Sc	Y	La	Yb	—
IV.			Ti	Zr	Ce	—	Th
V.			V	Nb	Di	Ta	—
VI.			Cr	Mo	—	W	U
VII.			Mn Fe	— Ru	— —	— Os	
VIII.			Co Ni	Rh Pd	— —	Jr Pt	
I.	Li	Na	Cu	Ag	—	Au	
II.	Be	Mg	Zn	Cd	—	Hg	
III.	B	Al	Ga	In	—	Tl	
IV.	C	Si	Ge	Sn	—	Pb	
V.	N	P	As	Ib	—	Bi	
VI.	O	S	Se	Te	—	—	
VII.	F	Cl	Br	J	—	—	
	1	3	5	7	9	11	
	Ungerade Reihen.						

Molekulargewichtsbestimmungen.

Von Lunge und Neuberg[1]) ist ein Apparat zur Dampfdichtebestimmung beschrieben worden, welcher eine Vereinigung des Victor Meyer'schen Apparates mit dem von Lunge früher[2]) angegebenen Gasvolumeter darstellt und außer dem Vorteil, der Reduktionen des verdrängten Luftvolums überhoben zu sein, vor allem deshalb Beachtung verdient, daß sich die Bestimmungen bei sehr stark vermindertem Druck ausführen lassen. Ein mit dem Apparat kommunizierendes Barometer dient gleichzeitig als Quecksilberluftpumpe, welche beliebige Drucke zu erzielen gestattet. Schon die beiden oben

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 724—737; Chem. Centralbl. **91**, I, 773.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 440,

genannten Autoren teilen eine Anzahl Daten mit, welche mit dem Apparat erhalten wurden und seine Brauchbarkeit darthun; bald darauf hat Neuberg[1]) allein die Dampfdichte des Salmiaks unter Verwendung großer Verdampfungsbirnen bestimmt; die Substanz gelangte bei der Temperatur des siedenden Diphenylamins (310°) in einer Atmosphäre von Ammoniak zur Verdampfung (Druck = 60 mm). Es ergab sich die Dampfdichte zu 1.68 bis 1.71, während der theoretische Wert für das nicht dissociierte Molekül NH_4Cl 1.85 beträgt; die Dissociation war somit relativ unbedeutend — übrigens ein Resultat, welches dem allgemeinen Gesetze zufolge, daß Gegenwart eines der Dissociationsprodukte (im obigen Fall Ammoniak) immer die Dissociation zurückdrängt, sich vorhersehen ließ.

Im Vordergrunde des Interesses standen, wie in den letzten Jahren überhaupt, die Molekulargewichtsbestimmungen nach den Raoult-van 't Hoff'schen Methoden. Der Gefrierapparat von Beckmann, welcher sich so schnell wegen der Genauigkeit der Bestimmung und Einfachheit seiner Handhabung einbürgerte, ist vom Erfinder[2]) in seiner Anwendbarkeit noch erweitert worden; einerseits ließ sich seine Brauchbarkeit auch für höher schmelzende Lösungsmittel wie Phenol (41°) und Naphthalin (80°) nachweisen, andrerseits wurde es durch einen einfachen Kunstgriff ermöglicht, auch bei stark hygroskopischen Lösungsmitteln scharfe Resultate zu erhalten. Man beobachtet nämlich in dem älteren Apparat bei Anwendung von Essigsäure, einem Lösungsmittel, das in mehrfacher Hinsicht sich zur Molekulargewichtsbestimmung empfiehlt, ein fortwährendes spontanes Sinken des Gefrierpunktes, welches sich aus der durch hygroskopisch angezogenes Wasser erzeugten Depression erklärt; wenn man aber einen gut getrockneten Luftstrom in den Gefrierapparat einleitet, welcher durch die undichte Stelle zwischen dem Rührer und seiner Führung entweicht, so gelingt es, das Eindringen der Luftfeuchtigkeit soweit zu verhindern, daß diese Fehlerquelle gänzlich unschädlich wird. — Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen betrugen in Übereinstimmung mit Eykman's älteren Bestimmungen[3]) für die Lösungsmittel Naphthalin und Phenol rund 70.

Für die Beurteilung der Genauigkeit, mit der sich Bestimmungen des Gefrierpunktes ausführen lassen, ist eine Polemik von Interesse, welche im vergangenen Jahre sich über den Gefrierpunkt sehr verdünnter Rohrzuckerlösungen entsponnen hat. Von Traube wurde die Behauptung aufgestellt[4]) und verfochten[5]),

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 2543.
2) E. Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. (1891), 7, 323; Chem. Centralbl. 91, I, 774.
3) Zeitschr. physik. Chem. (1889), 3, 113 u. 203; 4, 497.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1321.
5) Ibid. 1853 u. 1859.

daß die molekulare Gefrierpunktserniedrigung jener Lösungen mit der Verdünnung stark anstiege, und hieraufhin mit großer Sicherheit die Zulässigkeit der modernen Lösungstheorie überhaupt in Abrede gestellt. Abgesehen davon, daß die von Traube geäußerten Bedenken sich sämtlich auf Mißverständnisse bezüglich der Forderungen jener Theorie zurückführen lassen, gelangten Eykman[1]), Tammann[2]), Arrhenius[3]) und ganz neuerdings auch Raoult[4]) zu dem gleichen Resultate, daß die experimentellen Angaben Traube's irrtümliche sind; die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Rohrzuckers ändert sich nur wenig mit der Konzentration und die vortreffliche Übereinstimmung der unabhängigen Versuchsergebnisse jener Forscher unter sich und mit der Forderung der Theorie beweisen einerseits, daß Bestimmungen des Gefrierpunktes verdünnter Lösungen sich bis auf wenige $^1/_{100}$ Grade genau ausführen lassen, und bestätigen andererseits die Pfefferschen direkten Messungen des osmotischen Drucks auf das Beste.

Bekanntlich bieten die Bestimmungen des Dampfdrucks von Lösungen ebenfalls ein Mittel zur Molekulargewichtsbestimmung; denn dem van 't Hoff-Raoult'schen Gesetze zufolge, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz eines fremden (nicht flüchtigen) Stoffes erfährt, gleich ist der Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes dividiert durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels, findet man das Molekulargewicht M der gelösten Substanz aus der Gleichung

$$M = M_o m \frac{p'}{(p - p')\ 100},$$

darin bedeutet p die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels, p' diejenige einer Lösung, welche m g gelösten Stoffes auf 100 g Lösungsmittel enthält; M_o ist das Molekulargewicht des Lösungsmittels und zwar ist dafür derjenige Wert zu wählen, welcher sich aus der Dichte des gesättigten Dampfes nach der Regel von Avogadro berechnet. Es sei auf diesen Punkt hier noch ganz besonders hingewiesen, weil auch in neuester Zeit immer wieder der Fehler gemacht worden ist, unter M_o das Molekulargewicht des Lösungsmittels im tropfbarflüssigen Aggregatzustande zu verstehen und bei bekannten M obige Formel zur Bestimmung dieses Wertes zu verwenden. Ein derartiges grobes Mißverständnis ist natürlich ausgeschlossen, wenn man sich der theoretischen Deduktion jener Formel erinnert.[5])

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1783.
2) Ibid. 2255.
3) Ibid. 2255.
4) Compt. rend. (1892), **114**. 228.
5) Van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. (1887), **1**, 494.

Zur praktischen Anwendung im Laboratorium ist übrigens die Methode der Dampfdruckbestimmung, wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten, die sie bietet, bisher nur vereinzelt gelangt. Wohl aber hat es Beckmann[1]) erreicht, welcher nach dem Vorgange Raoult's anstatt der Dampfdruckerniedrigungen die letzteren proportionalen Siedepunktserhöhungen thermometrisch bestimmte, eine Methode zu schaffen, welche an Handlichkeit und Sicherheit der Ausführung der Gefriermethode fast ebenbürtig an die Seite zu stellen ist. Neuerdings[2]) ist es dem gleichen Forscher gelungen, durch einige einfache Abänderungen die Methode auch für höher siedende Lösungsmittel brauchbar zu machen und gleichzeitig in eine Form zu bringen, welche mit bedeutend weniger Material genaue Bestimmungen ermöglicht. Die hauptsächlichste Neuerung besteht darin, daß das Siedegefäß durch einen Dampfmantel, welcher siedendes Lösungsmittel enthält, vor zufälligen Wärmestörungen besser geschützt wird, als es bei der ursprünglichen Anordnung der Fall war; die mit Anwendung von Anilin (molekulare Siedepunktserhöhung = 32.2), Phenol (30.4), Wasser (5.2), Benzol (26.7), Äthylalkohol (11.5), Chloroform (36.6), Äthyläther (21.1) als Lösungsmittel aufgeführten Bestimmungen beweisen die Brauchbarkeit der Methode auch in ihrer neuen Gestalt.

Die Theorie des Siedeapparats war bisher nur für den einfachsten Fall, daß der gelöste Stoff an der Verdampfung sich nicht beteiligt, gegeben worden; sie führte bekanntlich zu dem Ergebnis, daß unter dieser Bedingung das Molekulargewicht der gelösten Substanz sich aus der Gleichung

$$M = E\frac{m}{t}$$

berechnet, worin t die beobachtete Siedepunktserhöhung und m die Anzahl Gramm gelöster Substanz bedeuten, die auf 100^g des Lösungsmittels kommen. E, die molekulare Siedepunktserhöhung, berechnet sich theoretisch aus der Gleichung

$$E = \frac{0.02\, T^2}{w},$$

wenn man unter T die absolute Temperatur des Siedepunktes und unter w die Verdampfungswärme (ausgedrückt in *g-cal.*) des Lösungsmittels versteht. Von Nernst[3]) ist nun die Theorie des Siedeapparates auch für den Fall entwickelt worden, daß der gelöste Stoff in merklicher Weise an der Verdampfung teilnimmt; es ergab sich durch thermodynamische Betrachtungen, deren Resultate durch eine

1) Zeitschr. physik. Chem. (1889), **4**, 542; (1890), **6**, 437.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **8**, 223.
3) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **8**, 128.

Anzahl Messungen sich verifizieren ließen, daß auch in diesem Falle der Siedeapparat nicht nur sichere Auskunft über den Molekularzustand der gelösten Stoffe zu liefern, sondern auch gleichzeitig zur Kenntnis des Absorptionskoeffizienten des Dampfes der gelösten Substanz gegenüber dem betreffenden Lösungsmittel zu führen im stande ist. Wenn zwischen Konzentration der gelösten flüchtigen Substanz und der von ihr erzeugten Siedepunktsänderung, die im Falle der Flüchtigkeit des gelösten Stoffes positiv oder negativ sein kann, Proportionalität besteht, so ist damit erwiesen, daß die gelöste Substanz in dem betreffenden Lösungsmittel den gleichen Molekularzustand besitzt wie im Dampfzustande. Im entgegengesetzten Falle finden sofort die eklatantesten Abweichungen von einfacher Proportionalität statt; Zusatz von Essigsäure zum Benzol z. B. bringt anfänglich ein Sinken, hierauf ein Steigen des Siedepunktes hervor, und demgemäß ist der Molekularzustand der dampfförmigen und der im Benzol gelösten Essigsäure ein sehr verschiedener, indem sie unter vergleichbaren Umständen in Lösung vorwiegend aus Doppelmolekülen, im Dampfzustande aber großenteils aus normalen Molekülen besteht.

Von allgemeinem Interesse schließlich sind eine Anzahl Bestimmungen des Molekulargewichts eines in einem zweiten gelösten Metalles. Die Erniedrigung, welche der Erstarrungspunkt von Wismut, Kadmium und Blei durch geringen Zusatz fremder Metalle erfährt, wurde in Fortsetzung ihrer älteren Untersuchungen, bei denen hauptsächlich Zinn als Lösungsmittel diente, von Heycook und Neville[1]) gemessen; auch hier waren, wie in den früheren Fällen, die Erniedrigungen meistens solche, wie sie sich aus der Theorie unter Annahme einatomiger Moleküle berechnen. In Wismut und Kadmium gelöst war das Arsen drei-, in Blei hingegen zweiatomig; in Blei war das Zinn vieratomig, in Kadmium bilden Zink, Palladium und Quecksilber zweiatomige Moleküle. Die Werte der theoretischen molekularen Erniedrigungen betragen für die Lösungsmittel:

Bi	Cd	Pb
2.08	4.50	6.50

Die im höchsten Maße bemerkenswerte Thatsache, daß sehr viele Metalle, welche zu geringer Konzentration in einem zweiten Metalle gelöst sind, schon bei niedrigen Temperaturen in die einzelnen Atome zerfallen — eine Thatsache, die vollständig mit den freilich bei viel höherer Temperatur angestellten Messungen der Dampfdichte harmoniert, welche bekanntlich für den Dampf von Hg, Cd, Na, K zum gleichen Resultate führten — konnte G. Meyer[2])

1) Journ. chem. Soc. vom 20. Nov. 1890; Chem. Centralbl. (1891), I, 129.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1890), 7, 477.

auf einem von dem obigen ganz verschiedenen Wege bestätigen. Bei einer galvanischen Kette, welche nach dem Schema

Konzentriertes Amalgam	Lösung eines Salzes des in dem Amalgam gelösten Metalles	Verdünntes Amalgam

kombiniert ist, wird durch den Strom, den sie liefert, das gelöste Metall aus den konzentrierteren in das verdünntere Amalgam übergeführt; die elektromotorische Kraft der Kette ist nun aber, da der Vorgang reversibel erfolgt, nach den Prinzipien der Thermodynamik das Maß der maximalen äußeren Arbeit (Änderung der freien Energie), welche bei dem stromliefernden Prozeß gewonnen werden kann. Anderseits ist der osmotische Druck, unter welchem das in Lösung befindliche Metall steht, ein Maß der gleichen Größe und man erkennt so, daß die Messung der elektromotorischen Kräfte von nach dem obigen Typus kombinierten Ketten zu einer Bestimmung des osmotischen Drucks der gelösten Metalle führt. In allen untersuchten Fällen (Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na) ergab sich so, daß 1. der osmotische Druck der in Quecksilber gelösten Metalle der Konzentration proportional war, 2. daß seine Größe (bis auf wenige Prozent) diejenige war, welche sich aus Temperatur (meistens 18—20°) und Konzentration des Amalgams unter der Annahme berechnet, daß das Molekulargewicht der gelösten Metalle mit ihrem Atomgewicht zusammenfällt.

Molekularrefraktion, Molekularrotation und Lichtabsorption chemischer Verbindungen.

Vom Standpunkte der Theorie der Molekularrefraktion hat Brühl[1]) das Verhalten der Gase einer eingehenden Diskussion unterzogen. Eine Berechnung des älteren Beobachtungsmaterials bestätigte zunächst das bereits von Lorenz betonte Resultat, wonach der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{1}{d}$ für das Refraktionsäquivalent zu nahe den gleichen Zahlen führt, ob man die Werte des Berechnungsindex n und der Dichte d für den flüssigen oder für den gasförmigen Aggregatzustand einsetzt, was kaum annähernd der Fall ist, wenn man mit dem älteren Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ rechnet. Folgende Tabelle enthält einige Beispiele:

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 7, 1.

	t	$\frac{n-1}{d}$ Dampf	Flüssigkeit	Differenz
Wasser	10°	0.3101	0.3338	− 0.0237
Schwefelkohlenstoff .	10°	0.4347	0.4977	− 0.0630
Chlorform	10°	0.2694	0.3000	− 0.0306

	t	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ Dampf	Flüssigkeit	Differenz
Wasser	10°	0.2068	0.2061	+ 0.0007
Schwefelkohlenstoff .	10°	0.2898	0.2805	+ 0.0093
Chloroform	10°	0.1796	0.1790	+ 0.0006

Die Werte des Brechungsindex beziehen sich auf die Na-Linie.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man die Atomfraktionen des gleichen Elements für den gasförmigen und für den flüssigen Aggregatzustand berechnet; nur die neuere Formel führt in beiden Fällen zu fast identischen Werten. Dementsprechend liefert denn auch die mit den für den flüssigen Aggregatzustand abgeleiteten Atomrefraktionen durchgeführte Berechnung viel besser stimmende Werte für die Molekularrefraktion von Gasen, wenn man mit der n^2- als wenn man mit der n-Formel operiert. Insbesondere ist beachtenswert, daß im letzteren Falle die Differenzen immer nach derselben Seite liegen, indem die Berechnung stets zu große Werte liefert, während sie im ersteren Falle bald positiv, bald negativ sind und möglicherweise in Beobachtungsfehlern eine teilweise Erklärung finden. Alle diese Gründe geben der neueren Formel für das Refraktionsäquivalent ein entschiedenes Übergewicht.

Der Versuch, die Molekularrefraktion einer gasförmigen Verbindung aus der Summe der Molekular- bezw. Atomrefraktionen der Komponenten zu berechnen, liefert bei Anwendung der n^2-Formel folgendes Resultat:

Substanz	Molekularrefrektion beob.	ber. aus
Chlorwasserstoff . .	6.70	$H + Cl$ = 6.83
Chlorkohlenoxyd . .	13.32	$CO + 2Cl$ = 16.59
Cyanwasserstoff . .	6.63	$H + CN$ = 7.21
Wasser	3.82	$2H + O$ = 4.14
Ammoniak	5.63	$3H + N$ = 5.36
Kohlensäure . . .	6.71	$CO + O$ = 7.08
Chloräthyl	16.35	$HCl + C_2H_4$ = 17.49
Stickoxyd	4.46	$N + O$ = 4.25
Stickoxydul	7.58	$2N + O$ = 6.45

Für die Refraktionswerte der Komponenten sind als Mittelwerte der direkten Messungen, welche von Dulong, Mascart, Janin u. a. an den freien Gasen angestellt sind, folgende Zahlen zur Berechnung verwendet:

H	O	N	Cl	CO	CN	C_2H_4
1.05	2.05	2.20	5.78	5.03	6.16	10.66

Die Abweichungen, die man zwischen Rechnung und Versuch findet, sind wohl weniger auf Beobachtungsfehler, als vielmehr darauf zurückzuführen, daß eben die Molekularrefraktion keine streng additive Eigenschaft ist, sondern daß konstitutive Einflüsse sich geltend machen. So kommt dem Sauerstoff im freien Gase unzweifelhaft eine andere Atomrefraktion zu, als in den Kohlenstoffverbindungen, und auch hier besteht ja bekanntlich ein Unterschied, je nachdem dieses Element durch seine beiden Valenzen mit einem einzigen oder mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet ist. Noch schwankender scheint die Atomrefraktion von Elementen, wie Schwefel und Stickstoff, zu sein.

In einer bald darauf erschienenen Abhandlung[1]) teilt Brühl eine Neuberechnung der Atomrefraktionen einiger Elemente sowie der Refraktionswerte der Kohlenstoffbindungen mit, welcher die bisher an flüssigen organischen Verbindungen angestellten Messungen zu Grunde gelegt sind:

	Atomrefraktion			Atomdispersion blau — rot
	für rote H-Linie	für Na-Linie	für blaue H-Linie	
Einfach gebundener Kohlenstoff	2.365	2.501	2.404	0.039
Wasserstoff	1.103	1.051	1.139	0.036
Hydroxylsauerstoff	1.506	1.521	1.525	0.019
Äthersauerstoff	1.655	1.683	1.667	0.012
Carbonylsauerstoff	2.328	2.287	2.414	0.086
Einfach, nur an C gebundener Stickstoff	2.76	—	2.95	0.19
Chlor	6.014	5.998	6.190	0.176
Brom	8.863	8.927	9.211	0.348
Jod	13.808	14.12	14.582	0.774
Äthylenbindung	1.836	1.707	1.859	0.23
Acetylenbindung	2.22	—	2.41	0.19

Die in der zweiten Kolumne befindlichen Refraktionsäquivalente für die *Na*-Linie sind einer älteren Berechnung Conradys[2]) entnommen. Die in der letzten Kolumne verzeichneten Werte der „Atomdispersionen" ergeben sich aus der Differenz der auf die

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **7**, 140.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1889), **3**, 210.

blaue und auf die rote *H*-Linie bezüglichen Werte. Die Diskussion des bisherigen Beobachtungsmateriales ergab, daß die Molekulardispersion einer Verbindung, welche also analog der Molekularrefraktion durch den Ausdruck

$$\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}-\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{M}{d}$$

[n_α und n_γ = Brechungsindex für H_α und H_γ] definiert ist, für eine bestimmte (flüssige oder gasförmige) Substanz von Temperatur und Aggregatzustand ziemlich unabhängig ist; sie kann daher ebenso wie die Molekularrefraktion als eine spezifische Äußerung der stofflichen Natur und Zusammensetzung der chemischen Körper Verwertung finden.

Soweit es das vorliegende Beobachtungsmaterial übersehen läßt, kann man in vielen Fällen die Molekulardispersionen aus der Summe der Atomdispersionen berechnen; doch scheinen sich hier häufiger und ausgesprochener konstitutive Einflüsse geltend zu machen, als bei der Molekularrefraktion. Ein Vergleich der Atomrefraktionen und Atomdispersionen zeigt, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen Zerstreuung und Brechung nicht besteht. Die Atomrefraktion des Kohlenstoffs ist etwa doppelt so groß, wie die des Wasserstoffs, während die Atomdispersionen ungefähr gleich sind. Die Atomrefraktion des Broms ist ungefähr anderthalbmal so groß, als die des Chlors, die Atomdispersion aber beträgt das doppelte; das Jodatom bricht zweimal so stark, als das Chloratom, es zerstreut aber viermal stärker u. s. w. Von Interesse ist, daß der Einfluß der mehrfachen Bindungen der Atome im Molekül bei der Dispersion noch deutlicher zu Tage tritt, als bei der Refraktion. — In einer weiteren Notiz[1]) findet Brühl beim Epichlorhydrin die direkt gemessene Molekularrefraktion in Übereinstimmung mit dem unter Annahme der üblichen Konstitutionsformel dieser Substanz berechneten Werte.

Die Atomrefraktion und -Dispersion des Fluors ist Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von J. H. Gladstone[2]) geworden, welcher nach der $\frac{n-1}{d}$-Formel aus dem Brechungsvermögen des Fluorbenzols für die darüber stehenden Linien des Sonnenspektrums folgende Atomrefraktionen ableitet:

A	C	D	F	G	H
0.63	0.63	0.53	0.48	0.44	0.35

Das Fluor besitzt also eine auffallend kleine Atomrefraktion und weist außerdem die Eigentümlichkeit einer negativen Dispersion auf. Zum gleichen Resultate führte auch die Berechnung der Atomrefraktion des Fluors aus dem optischen Verhalten des

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 656.
2) Phil. Mag. (1891), [5], **31**.

Flußspaths und der wässerigen Lösungen von Fluorkalium, Fluorammonium und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Über die Untersuchungen, welche Nasini und Costa betreffs des refrakometrischen Verhaltens der Schwefelverbindungen begonnen haben, soll erst berichtet werden, wenn die Untersuchungen, deren Ergebnisse großes Interesse bieten, zum Abschluß gekommen sein werden.

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes von Flüssigkeiten und besonders von Salzlösungen — eine Erscheinung, welche von Faraday bekanntlich zuerst beobachtet, von Perkin aber erst in neuerer Zeit vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus mit der Absicht, Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Stoffe nnd ihrem magneto-optischen Verhalten zu finden, in weiterem Umfange untersucht worden ist — war der Gegenstand einer eingehenden Arbeit Jahn's.[1]) Mischungen indifferenter Flüssigkeiten wiesen eine Drehung auf, wie sie sich aus den Drehungen der reinen Substanzen und der prozentischen Zusammensetzung des Gemisches berechnen ließ. Die Drehung von in wässeriger Lösung befindlichen Salzen war eine ausgesprochen additive Eigenschaft, aber die Werte der Atomrotationen, wie sie sich aus den anorganischen Verbindungen berechnen, weichen erheblich ab von denen, zu welchen das optische Verhalten der organischen Verbindungen hinführt. Es liegt nahe, die Ursache hiervon in dem eigentümlichen Molekularzustande zu erblicken, welcher den in Wasser gelösten Elektrolyten zukommt; aber die Messungen Jahn's, welcher die Drehung einer Anzahl Salze in alkoholischer Lösung nicht wesentlich verschieden von der in wässeriger Lösung fand, sowie der Umstand, daß in Alkohollösung die elektrolytische Dissociation nur sehr geringfügig ist, setzen es in Evidenz, daß der Einfluß der elektrolytischen Dissociation auf das magneto-optische Verhalten der Salze jedenfalls nur ein untergeordneter sein kann. Natürlich kann daraus kein Bedenken abgeleitet werden, welches gegen die Dissociationstheorie der Lösungen spricht, denn letztere verlangt zunächst nichts weiter, als daß in hinreichend verdünnten, d. h. vollständig dissociierten Lösungen das molekulare Drehungsvermögen gelöster Stoffe sich additiv zusammensetzt aus dem Drehungsvermögen des positiven und demjenigen des negativen Bestandteils, und diese Forderung fanden in Übereinstimmung mit älteren Versuchen Perkin's Jahn und nach ihm Wachsmuth[2]) bestätigt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse für die Lichtabsorption gelöster Salze; die Theorie der elektrolytischen Dissociation führt auch hier zu der Forderung, daß die Absorption eines vollständig

1) Wied. Ann. (1891), **43**, 280.
2) Wied. Ann. (1891), **44**, 377.

dissociierten Elektrolyten sich additiv zusammensetze aus der Absorption des positiven und derjenigen des negativen Bestandteils. Hingegen ist es eine ungenügend unmotivierte Schlußweise, wenn Knoblauch[1]) den Satz aufstellt, daß mit der Dissociation eines elektrisch neutralen Moleküls in seine Ionen notwendig eine Farbänderung verknüpft sein sollte; da man über die Umstände, welche für die Lichtabsorption maßgebend sind, zur Zeit absolut nichts sicheres weiß, so muß eine vorsichtige Forschung die Frage, ob und inwieweit im gegebenen Falle mit der elektrolytischen Dissociation eine Farbänderung verbunden ist, für eine gänzlich offene und allein durch das Experiment zu entscheidende halten; letzteres führt zu dem Ergebnis, daß in einzelnen Fällen das Absorptionsspektrum nicht dissociierter Moleküle sehr verschieden von dem der freien Ionen, in anderen aber der Einfluß der elektrolytischen Dissociation nur ein sehr geringfügiger ist.

Für die oben erwähnte Folgerung der Theorie, daß die Farbe einer verdünnten Salzlösung abhängt von der Farbe der freien Ionen, sprechen die bekannten Thatsachen, daß z. B. bei hinreichend kleinen Konzentrationen alle Chromate gelb, alle Kupfersalze blau und alle aus lauter farblosen Ionen, wie Cl, Br, J, NO_3, SO_4 u. s. w. und K, Na, Ba, Ca, NH_4 u. s. w. kombinierte Salze in wässeriger Lösung farblos sind. Eine Prüfung dieser Frage war der Gegenstand der oben erwähnten Untersuchung von Knoblauch, welcher das spektroskopisch untersuchte Verhalten gelöster Chromsalze mit der obigen Forderung der Theorie in Einklang fand, hingegen die Absorptionsspektra des Natrium- und Kupfereosins nicht gleich, sondern deutlich verschieden ansprechen zu dürfen meinte.

Die Arbeit Knoblauch's ist von Ostwald[2]) einer sehr scharfen, aber, wie es scheint, nicht ungerechtfertigten Kritik unterzogen worden, sowohl was die experimentelle Ausführung, insbesondere die Herstellung der untersuchten Lösungen, als auch was die theoretische Verwertung der Beobachtungsdaten anlangt. Unter diesen Umständen kann ein näheres Eingehen auf die Arbeit von Knoblauch füglich unterbleiben, um so mehr als sie durch eine neuere Untersuchung gänzlich antiquiert worden ist[3]).

Von Ostwald[4]) nämlich sind die Absorptionsspektra einer Anzahl Salze der Übermangansäure, des Fluoresceïns, Eosins, Jodeosins,

1) Wied. Ann. (1891), **43**, 738.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1892), **9**, 226.
3) Nur eine für das Maß von Kritik, dessen sich in neuerer Zeit einige Autoren gegenüber den Forderungen der Dissociationstheorie befleißigt haben, recht bezeichnende Stelle jener Arbeit möge hier Platz finden: „Wenn auch viele andere physikalische Erscheinungen zu dem Schluß führen, daß die Moleküle sich in den Lösungen so verhalten, als ob sie dissociiert seien, so ist durch das Studium der Absorptionsspektra der direkte Nachweis (!) erbracht, daß sie nicht dissociiert sind."
4) Abh. d. kgl. sächs. Akad. 1892, **18**, 281.

Tetrabromorcinphtaleïns, Dinitrofluoresceïns, der Rosolsäure, des Diazoresorcins (Resazurin), Diazoresorufins (Resorufin), der Chromoxolate, des Safrosins, Rosanilins, Anilinvioletts, Chrysanilins und Chrysoidins photographisch fixiert und so frei von jeglichen subjektiven Einflüssen einer sachlichen Prüfung allgemein zugänglich gemacht worden. Die der Abhandlung beigegebenen und unmittelbar nach den erhaltenen Negativen durch Lichtdruck hergestellten Abbildungen, welche die übereinander, also möglichst gut vergleichbar, photographierten Spektren einer Anzahl verdünnter Lösungen von Salzen, die ein gefärbtes Ion enthalten, zur Darstellung bringen, sind eine schlagende Bestätigung der hier in Frage stehenden Schlußfolgerung der Dissociationstheorie; die Spektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigem Ion sind identisch. Die Bestätigung dieses Satzes ist in etwa 300 Fällen erbracht worden; als Ursachen, welche die Erkenntniß dieser einfachen Beziehung stören können, erkannte Ostwald einerseits die Hydrolyse[1]), deren Einfluß bei Anwendung sehr schwacher Säuren oder Basen merkbar werden kann, andererseits die Bildung nicht löslicher Salze. Die erste Störung kann leicht durch den Zusatz eines Überschusses des anderen Bestandteils, Basis oder Säure, vermieden werden; so waren die Absorptionsspektra verdünnter Lösungen von Salzen des Chrysoidins mit Lävulinsäure, Essigsäure, Chlorsäure, Benzoesäure etc. verschieden, weil letztere verschieden stark hydrolysiert waren. Als aber je ein Äquivalent der entsprechenden Säuren dem neutralen Chrysoidinsalz im Überschuß hinzugefügt wurde, ging dem Gesetze der chemischen Massenwirkung entsprechend die Hydrolyse zurück, und die Spektra wurden nunmehr fast völlig übereinstimmend. Die zweite Störung kann unter Umständen sich der Erkennung durch den unmittelbaren Augenschein entziehen, wenn nämlich die durch Wechselzersetzung hergestellten unlöslichen Salze im Zustande kolloidaler Aufschlämmung in der Lösung verbleiben; solche Fälle können aber sicher durch die Abnahme des elektrischen Leitungsvermögens erkannt werden, wenn die Abscheidung durch die bekannten Mittel wegen der grossen Verdünnung der Lösung nicht gelingen sollte.

Zur Frage nach den Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung organischer Verbindungen und ihrem Lichtabsorptionsvermögen, welche bekanntlich schon mehrfach die physikalisch-chemische Forschung beschäftigte, lieferte E. Vogel[2]) einen neuen Beitrag, der die Absorption des Fluoresceïns und einer großen Anzahl seiner Halogenderivate auf photographischem

1) D. h. die Zersetzung unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säure und Basis, im Gegensatze zu der elektrolytischen Dissociation in die Ionen.

2) Wied. Ann. (1891), **43**, 408.

Wege messend verfolgte; die Untersuchungsmethode bestand darin, daß das von einem Rutherford'schen Gitter gelieferte Spektrum gleichzeitig mit dem Sonnenspektrum aufgenommen wurde, so daß unmittelbar die Wellenlängen der Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen mit großer Genauigkeit abgelesen werden konnten. Um die Gegenwart von sauren Salzen auszuschließen, wurde der Lösung Ammoniak zugesetzt; als Lösungsmittel dienten Wasser und Alkohol. Wenn sich auch allgemeine Gesetze über die Veränderung der Absorption durch Einführung neuer Radikale in den Farbstoff nicht auffinden ließen, so waren einige Regelmäßigkeiten unverkennbar. Eintritt von Chlor in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns erzeugte keine der Anzahl eingeführter Chloratome porportionale Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Rot, wirkte vielmehr verschieden je nach der Stelle, wo sich das Halogen anlagerte; hier zeigt sich also deutlich (im Gegensatz zu den Salzen, wo man, wie oben dargelegt, auf rein additive Verhältnisse stieß) der konstitutive Charakter der Färbung; bei Brom hingegen war die durch Eintritt dieses Elements in den Resorcinrest des Fluoresceïns erzeugte Verschiebung nach Rot hin proportional der Anzahl eingetretener Bromatome; Eintritt von Jod wirkte ähnlich, doch stärker wie Brom u. s. f.

Von den Untersuchungen, welche die Lichtemission glühender Stoffe betrafen, möge hier nur kurz die von Liveing und Dewar[1]) gemachte Angabe Platz finden, daß Steigerung des Druckes verbrennender Gase keine Verbreiterung der vorhandenen Linien hervorrief, sondern ein von diesen unabhängiges kontinuierliches Spektrum entstehen ließ, welches die vorhandenen Linien und Banden überlagerte. — Die Spektren der Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe (Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg) sind eingehend von Kayser und Runge[2]) gemessen worden.

Chemische Statik.

Die neueren Forschungen haben zu dem unzweifelhaften Ergebniß geführt, daß ein strenger Unterschied zwischen den sogenannten physikalischen Reaktionen, wie Vermischung zweier Flüssigkeiten, Auflösung fester Stoffe u. dgl. und den Vorgängen von ausgesprochen chemischer Natur nicht gemacht werden kann, daß vielmehr beide den gleichen Gesetzen unterliegen. Demgemäß soll

1) Chem. News (1891), **63**, 143, 155.
2) Wied. Ann. (1891), **43**, 385.

im folgenden gemeinsam über die neueren Untersuchungen berichtet werden, die physikalische und chemische Gleichgewichtszustände betreffen.

Für die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser sind von L. W. Winkler[1]) folgende Zahlen gefunden worden:

Wasserstoff.

t	Absorptionskoeffizient	*t*	Absorptionskoeffizient
0.57°	0.02131	30.00°	0.01699
9.97	0.01955	39.96	0.01644
20.01	0.01818	49.88	0.01608

Die Zahlen stimmen gut mit den von Timofejew[2]) erhaltenen, differieren aber erheblich von den älteren Versuchen Bunsen's und beweisen insbesondere, daß auch die Löslichkeit dieses Gases mit steigender Temperatur geringer wird.

In einer zweiten Abhandlung[3]) giebt Winkler für die Absorptionskoeffizienten des Stickstoffs und Sauerstoffs folgende Werte:

Stickstoff.

t	Absorptionskoeffizient	*t*	Absorptionskoeffizient
0.08°	0·023435	50.00°	0.01087
10.01	0.018564	60.02	0.01022
20.01	0.015420	69.99	0.00976
29.97	0.013400	79.99	0.00957
40.00	0.011825		

Sauerstoff.

20.38	0.03083	60.00	0.01946
29.98	0.02609	70.00	0.01833
40.01	0.02306	79.97	0.01761
49.98	0.02090		

Die obigen, sowie die beim Kohlenoxyd und Stickstoffoxyd erhaltenen Zahlen gaben Winkler[4]) Anlaß zu einer Bemerkung über eine Gesetzmäßigkeit, welche die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Temperatur betrifft; mit dem Molekulargewichte wächst nämlich bei den oben angeführten Gasen H_2, N_2, O_2 CO und NO die prozentische Abnahme, welche der Absorptionskoeffizient durch eine Temperatursteigerung von 0 auf 20° erfährt, und zwar ist diese Verminderung annähernd der Kubikwurzel aus dem Molekulargewichte des Gases proportional. Winkler stellt die Ver-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 89.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1890), **6**, 141.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 3602.
4) Zeitschr. physik. Chem. (1892), **9**, 171.

mutung auf, daß die Änderung der inneren Reibung des Wassers mit der Änderung der Löslichkeit der Gase zusammenhängt, und gelangt von diesem Gesichtspunkte aus zu folgender empirischen Formel:

$$\frac{\beta - \beta_1}{\beta} = \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \frac{\sqrt[3]{m}}{k};$$

Darin sind β und β_1 die Absorptionskoeffizienten bei zwei Temperaturen, bei welchen die innere Reibung des Wassers μ und μ_1 beträgt, und m das Molekulargewicht des Gases. Die Konstante k ergiebt sich für die aufgeführten Gase nahe gleich groß, und zwar im Mittel zu 3,785. Nun beträgt $\sqrt[3]{54} = 3{,}780$ und indem Winkler das Molekulargewicht des Wassers zu 54 ($= 3 \times 18$) annimmt — allerdings eine wohl ziemlich willkürliche Vermutung — identifiziert er k mit der Kubikwurzel aus dem Molekulargewichte M des Lösungsmittels. Wenn man unter β_0 und μ_0 den Absorptionskoeffizient und die innere Reibung des Wassers bei 0^0 versteht, so ergiebt sich nach obenstehender Gleichung der Absorptionskoeffizient β bei einer beliebigen anderen Temperatur

$$\beta = \beta_0 + \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \sqrt[3]{\frac{m}{M}},$$

eine Relation, welche in der That bei den von Winkler untersuchten Gasen durchaus zufriedenstellende Resultate giebt. Die Gesetzmäßigkeit scheint nur für permanente Gase giltig zu sein; eine Prüfung für andere Lösungsmittel als Wasser wird in Aussicht gestellt.

Den Gleichgewichtszustand zwischen Salz und seiner gesättigten wässerigen Lösung hatte eine Reihe von Untersuchungen zum Gegenstande. Für den von Ostwald u. A. betonten Satz, wonach man von der Sättiguug einer Lösung nur gegenüber einem ganz bestimmten Körper, der zugegen ist, sprechen darf, hat Trevor[1]) ein sehr anschauliches Beispiel erbracht; es gelang bei Anwendung von Kaliumsulfat und Kupfersulfat vier verschiedene Sättigungszustände herzustellen, indem nämlich Wasser der Reihe nach mit 1) den beiden getrennten festen Salzen, 2) mit dem festen Doppelsalz, zu welchem obige Stoffe zusammenzukrystallisieren vermögen, 3) mit dem Doppelsalz und Kaliumsulfat, 4) mit dem Doppelsalz und Kupfersulfat zusammengebracht wurde. In allen diesen vier Fällen enthält die gesättigte Lösung beide Sulfate, jedesmal aber ist ihre Zusammensetzung eine andere.

Der von Nernst[2]) auf Grund des Gesetzes der chemischen

1) Zeitschr. physik. Chem. 7, 468.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1889), 4, 372.

Massenwirkung und der Hypothese der elektrolytischen Dissociation aufgestellte Satz, wonach die Löslichkeit eines Salzes stets erniedrigt werden muss (und zwar in einem aus dem Dissociationszustande der betreffenden Salze berechenbaren Grade), wenn man ein zweites gleichioniges Salz hinzufügt, vorausgesetzt, daß keine chemische Einwirkung stattfindet, schien in einigen Fällen eine Ausnahme zu erleiden. So nimmt die Löslichkeit von Kaliumnitrat zu, statt ab, wenn man Bleinitrat hinzufügt; nach obigem Gesetze müßte also eine Reaktion zwischen diesen beiden Salzen stattfinden. Um diese Forderung der Theorie zu prüfen, haben Le Blanc und A. A. Noyes[1]) die Gefrierpunktserniedrigungen gemessen, welche eine Lösuug von KNO_3 durch Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ erfährt, und thatsächlich konstatiert, daß sie erheblich geringer war, als sich aus dem kryoskopischen Verhalten letzteren Stoffes berechnen ließ. Dies Resultat läßt sich nicht anders deuten, als daß in der Lösung eine Aneinanderlagerung der Moleküle beider Salze stattfindet, wie es auch die Löslichkeitsverhältnisse verlangten. Ähnlich gut stimmende Resultate erhielten die Verfasser auch bei einer Anzahl weiterer derartiger Fälle; von besonderem Interesse war, daß der Gefrierpunkt einer Lösung von Salzsäure, welche Merkurichlorid reichlicher zu lösen vermag als reines Wasser, sogar ansteigt, wenn man dies Quecksilbersalz hinzufügt. Hieraus ist zu schließen, daß mehrere Moleküle HCl sich mit dem $HgCl_2$ zusammenlagern. Durch Kombination dieser Resultate mit den Werten des elektrischen Leitungsvermögens jener Lösungen gelangte man dazu, auf die Existenz verschiedener Chlorquecksilberwasserstoffsäuren zu schließen ($HCl.HgCl_2$, $2HCl2HgCl_2$).

Die obigen Sätze haben nur für mäßig konzentrierte Lösungen, also für nicht zu leicht lösliche Salze Giltigkeit; bei größerem Salzgehalt scheinen sich gewisse spezifische Einflüsse geltend zu machen, deren Studium das höchste Interesse bietet. Von G. Bodländer[2]) ist in zwei Arbeiten diese Frage in Angriff genommen, in welchen die Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen in Wasser infolge Zusatzes von Alkohol, sowie die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeitsverhältnisse leicht löslicher Salze untersucht wurde. In vielen Fällen blieb der Ausdruck

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$$

annähernd konstant, wenn W und S die in einem gleichen Volum der Lösung enthaltenen Mengen von Wasser und zur Sättigung gelöstem Salze bedeuten. Dieser Umstand schien darauf hinzudeuten,

1) Zeitschr. physik. Chem. (1890), 6, 385.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 7, 308. 358.

daß das hinzugesetzte fremde Salz oder der hinzugefügte Alkohol wesentlich verdünnend wirken und so die Löslichkeit herunterdrücken.

Die Gesetze der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, oder zwischen einem Lösungsmittel und seinem gesättigten Dampfe sind von Nernst[1]) vom Standpunkte der neueren Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände entwickelt und an einer Anzahl experimenteller, teils älterer, teils eigener Ergebnisse geprüft worden. Wenn man zu zwei einander gar nicht oder nur sehr wenig lösenden Flüssigkeiten, wie z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, einen dritten Stoff, z. B. Brom, hinzufügt, so werden beide Flüssigkeiten von diesem Stoffe einen Teil lösen und es wird sich ein Gleichgewichtszustand herstellen; dasjenige Konzentrationsverhältnis, welches diesem Zustande entspricht, bezeichnet man bekanntlich nach Berthelot als den Teilungskoefficienten der betreffenden Substanz gegenüber den beiden Lösungsmitteln. Nernst gelangt hierüber für den Fall, daß man es nicht mit zu konzentrierten Lösungen zu thun hat, zu folgenden Gesetzen;

1) Besitzt der gelöste Stoff in beiden Flüssigkeiten das gleiche Molekulargewicht, so ist der Teilungskoefficient bei gegebener Temperatur unbhängig von der Konzentration.

2) Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede Molekülgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3) Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern besteht er aus verschiedenen Molekülen (z. B. infolge Dissociation), so gilt Satz 1) für jede beliebige herausgegriffene Molekülgattung, wie sich auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2) ergiebt.

In dem Falle, daß der gelöste Stoff in beiden Flüssigkeiten einen wesentlich verschiedenen Molekularzustand besitzt, ist von einer Konstanz des Teilungskoeffizienten, wenn man mit den Gesamtkonzentrationen rechnet, auch nicht entfernt die Rede; so fand Nernst u. A., daß Benzoesäure, welche in Benzol bei nicht allzu geringen Konzentrationen vorwiegend aus Doppelmolekülen besteht, in Wasser hingegen, von der geringfügigen elektrolytischen Dissociation abgegesehen, normale Molekulargröße besitzt, sich in folgender Weise zwischen obigen beiden Lösungsmitteln verteilt:

c_1	c_2	c_1/c_2
0.0535	0.0163	3.28
2.42	0.150	16.1
9.7	0.289	32.2

Der Quotient $\frac{c_1}{c_2}$ ist, wie von der Theorie gefordert, im höchsten

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891). 8, 110.

Maße veränderlich; berechnet man aber nach den bekannten Dissociationsgesetzen die Zahl z. B. der normalen Moleküle, welche bei obenstehenden Konzentrationen in den beiden Flüssigkeiten vorhanden sind, so findet man hierfür das Konzentrationsverhältnis innerhalb der Beobachtungsfehler konstant. Umgekehrt ist die Untersuchung der Verteilungsverhältnisse eine sehr scharfe Prüfung dafür, ob der Molekularzustand der gelösten Substanz in beiden Flüssigkeiten ein verschiedener ist oder nicht.

Den drei obigen vollkommen analoge Sätze lassen sich für die Verteilung einer Substanz zwischen Lösungsmittel und Dampfraum aufstellen:

1) Der Partialdruck einer gelösten Substanz in dem gesättigten Dampfe einer Lösung ist ihrer Konzentration proportional, wenn sie im Zustande der Lösung und in Gasform gleiche Molekulargröße besitzt (Henry's Gesetz).

2) Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe ist der Partialdruck jedes einzelnen ebenso groß, als ob er allein zugegen wäre (Dalton's Absorptionsgesetz).

3) Befindet sich die zum Lösungsmittel gefügte Substanz in beiden Zuständen (gelöst und als Gas) in verschiedenem Molekularzustande, so gilt Henry's Gesetz für jede beliebig herausgegriffene Molekülgattung.

Auch diese Sätze ließen sich experimentell scharf verifizieren; aus ihnen ergiebt sich gleichzeitig die Theorie der Dampfspannungen verdünnter Lösungen flüchtiger Stoffe (vgl. S. 25).

Man kann die obigen Sätze sämtlich dahin zusammenfassen, daß für jede Molekülgattung bei gegebener Temperatur das Verhältnis, in welchem sie sich zwischen zwei Phasen eines heterogenen Systems verteilt, ein konstantes ist (Verteilungsgesetz).

Einen wichtigen Beitrag zum Studium des Gleichgewichtes zwischen festen und flüssigen Lösungen hat Roozeboom[1]) geliefert, welcher die Löslichkeit von Mischkrystallen vom Standpunkte der Theorie von Gibbs diskutierte und an einem Beispiele eingehend experimentell untersuchte. Man kann sich bei Betrachtung dieses Gleichgewichtszustandes von der Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung und der Verdampfung leiten lassen. Wenn zwei Salze Mischkrystalle zu bilden im stande sind, so hat man zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich erstens, daß diese Mischbarkeit eine unbeschränkte ist, daß also Mischkrystalle von jeder beliebigen Zusammensetzung möglich sind, oder daß sich nur Mischkrystalle mit einem Überschuß des einen oder anderen Bestandteils zu bilden im stande sind; bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten würde dem ersteren Falle z. B. Wasser und Alkohol, dem zweiten z. B. Wasser und Äthyläther entsprechen.

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **8**, 504 u. 530.

Wie nun bei Flüssigkeiten im Falle der vollkommenen Mischbarkeit die Dampfspannung des Gemisches den Untersuchungen Konowalow's zufolge in kontinuierlicher Kurve von der Dampfspannung der einen bis zu derjenigen der andern Flüssigkeit mit der Zusammensetzung variiert, so wird das Gleiche von der Löslichkeit der Mischkrystalle derjenigen Salze gelten, welche in allen Verhältnissen zusammenzukrystallisieren vermögen. Wenn aber die beiden Salze nur beschränkte Mischbarkeit besitzen, so müssen die beiden gesättigten festen Lösungen, welche sie zu bilden im stande sind, aus den gleichen Gründen dieselbe Löslichkeit besitzen, aus denen auf die Gleichheit der Dampfspannungen von einer an Wasser gesättigten ätherischen und einer an Äther gesättigten wässerigen Lösung geschlossen wurde.

Zur Prüfung dieser Entwickelungen untersuchte Roozeboom die Löslichkeit von Mischkrystallen, deren Komponenten Kaliumchlorat und Thalliumchlorat waren. Es wurden Lösungen dieser beiden Salze in sehr verschiedenen Verhältnissen hergestellt und bei konstanter Temperatur zur Krystallisation eingedampft. Dadurch, daß man nur sehr wenige Krystalle sich abscheiden ließ, wurde eine starke Veränderung der zurückbleibenden Lösung vermieden; man konnte daher annehmen, daß die abgeschiedenen Krystalle sich mit der Lösung im Gleichgewichte befinden. Die Zusammensetzung der zurückbleibenden Lösung und der abgeschiedenen Krystalle wurde analytisch bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Versuchsresulsate:

Nummer	Spez. Gew. der Lösung	1 Liter Lösung enthält: Gramme $TlClO_3$	Gramme $KClO_3$	mg Moleküle $TlClO_3$ c_1	mg Moleküle $KClO_3$ c_2	$c_1 + c_2$	$\frac{c_2}{c_1 + c_2} = y$	Molekül % $KClO_3$ in den Mischkrystallen
I.	1.0210	25.637	—	89.14	—	89.14	0	0
II.	1.0222	19.637	6.884	68.27	56.15	124.42	45.13	2.00
III.	1.0278	12.001	26.100	41.73	212.89	254.62	83.61	12.61
IV.	1.0338	9.036	40.064	31.42	326.79	358.21	91.23	25.01
V.	1.0359	7.885	46.497	27.42	379.26	406.68	93.26	} 36.30 97.93
VI.	1.0360	7.935	46.535	27.60	379.57	407.17	93.22	
VII.	1.0357	6.706	46.410	23.32	378.55	401.87	94.20	99.28
VIII.	1.0363	6.723	47.109	23.37	384.25	407.62	94.27	99.60
IX.	1.0345	4.858	47.312	16.89	385.91	402.80	95.81	99.62
X.	1.0330	2.769	47.134	9.63	384.46	394.09	97.56	99.67
XI.	1.0330	—	49.925	—	407.22	407.22	100	100

Bei Versuch I und XI wurde mit den reinen Lösungen der beiden Salze operiert; aus Lösung VII bis X setzten sich schuppenförmige Mischkrystalle vom Typus $KClO_3$, aus II bis IV viel kleinere vom Typus $TlClO_3$ ab, der mehr nadelförmig ist. Letztere sind außerdem viel schwerer und mit bloßem Auge von den ersteren zu unterscheiden. Aus Lösung V schieden sich beide Gattungen von Kry-

stallen gleichzeitig ab. Die beiden Salze vermögen also nur Mischkrystalle bis zu 36.3 % und von 97.9 % $KClO_3$ aufwärts zu bilden (s. die letzte Spalte der Tabelle), ihre Mischbarkeit ist eine beschränkte. Die Forderung der Theorie, daß die beiden wässerigen Lösungen, welche sich im Gleichgewicht mit den beiden gesättigten festen Lösungen der Salze befinden, identisch sind, fand sich vollkommen bestätigt.

Roozeboom versucht nun noch einen Schritt weiterzugehen und die für das Gleichgewicht zwischen verdünnten flüssigen Lösungen und ihrem gesättigten Dampfe abgeleiteten Gesetze auf dasjenige zwischen verdünnten festen Lösungen und ihrer gesättigten flüssigen Lösung zu übertragen; daß diese Übertragung eine berechtigte ist, kann einem theoretischen Bedenken nicht unterliegen, doch komplizieren sich die Verhältnisse ein wenig infolge der elektrolytischen Dissociation der Salzmoleküle in der wässerigen Lösung. Aus diesem Grunde gelangt Roozeboom zu keinem sicheren Resultate inbetreff der Frage, welche hier zunächst interessiert, nämlich nach der Molekulargröße eines in verdünnter fester Lösung befindlichen Salzes, welche offenbar durch ganz ähnliche Schlußfolge Beantwortung finden kann, mittels derer man von dem Verhalten flüssiger Lösungen zu einem Einblick in den Molekularzustand gelöster Stoffe gelangte. Da das bisherige Beobachtungsmaterial ein allzu dürftiges ist, so sei nur noch kurz erwähnt, daß Nernst[1]), welcher sich nicht in allen Punkten mit der Art und Weise einverstanden erklärte, in welcher Roozeboom bei der Diskussion seiner Zahlen verfuhr, durch Anwendung des Verteilungssatzes aus den obigen Zahlen den Schluß zog, daß Kaliumchlorat, welches sich in verdünnter fester Lösung befindet, wenigstens vorwiegend aus Molekülen der normalen Größe ($KClO_3$) bestehen muß.

Bezeichnet man nämlich die Konzentrationen der normalen Moleküle $KClO_3$, die sich aus dem bekannten Dissociationsgrad des gelösten Salzes berechnen lassen, in der wässerigen Lösung mit c, die Molekülprozente jenes Stoffes in der festen Lösung mit x, so müßte sein

$$\frac{c}{x} = \text{konst.},$$

wenn das Kaliumchlorat in der festen Lösung ebenfalls in Gestalt normaler Moleküle vorhanden wäre (wie auch Roozeboom schließt). Bestände das Kaliumchlorat in fester Lösung hingegen fast vollständig aus Doppelmolekülen, so würde

$$\frac{c}{\sqrt{x}} \text{ oder } \frac{c^2}{x} = \text{konst.}$$

1) Zeitschr. physik. Chem. (1892), **9**, 137.

sein, weil dann die Zahl der normalen Moleküle in der festen Lösung (die übrigens beliebig klein und praktisch gleich Null sein darf) der Quadratwurzel aus der Konzentration x des Kaliumchlorats proportional sein müßte. Bestände schließlich das Kaliumchlorat in der festen Lösung, um den anderen Grenzfall zu nehmen, fast ausschließlich aus freien Ionen, so müßte entsprechend

$$\frac{c}{x^2} = \text{konst.}$$

sein. Die Berechnung der Zahlen Roozebooms ergiebt:

I. c	II. x	III. $1000 \frac{c}{x^2}$	IV. $1000 \frac{c}{x}$	V. $1000 \frac{c^2}{x}$
0.0168	2.00	4.2	8.4	0.14
0.0873	12.61	0.55	6.9	0.60
0.1536	25.01	0.24	6.1	0.94

Aus dem Umstande, daß nur die in Kolumne IV befindlichen Zahlen einigermaßen konstant sind, fließt obige Folgerung.

Unter den Gleichgewichtszuständen von ausgesprochen chemischer Natur haben die Dissociationserscheinungen als die einfachsten unter ihnen wegen ihrer theoretischen Wichtigkeit vorwiegend das Interesse in Anspruch genommen. So ist die wegen ihrer prinzipiellen Bedeutung früher vielfach diskutierte Frage, inwieweit die Dissociationsspannung fester Stoffe konstant, d. h. unabhängig davon ist, wie weit die Dissociation fortgeschritten ist, an dem Beispiele der Tension krystallwasserhaltiger Salze von Andreae[1]) einer erneuten experimentellen Prüfung unterworfen worden. Bekanntlich sind bei der Abgabe des Krystallwassers von festen Salzen im allgemeinen mehrere Stufen zu unterscheiden, indem häufig die ersten Moleküle mit größerer Dampfspannung abgegeben werden als die späteren. Andreae hat nun untersucht, ob innerhalb dieser Stufen die Spannung ebenfalls mit der abgegebenen Wassermenge variiert. Daß diese Variation nur sehr geringfügig sein kann, war bereits aus den älteren Untersuchungen bekannt; nun aber gelang es, durch eine Differentialmethode die Frage aufs schärfste zu prüfen. Es wurden nämlich zwei Glaskugeln, die mit dem gleichen Salze, jedoch von verschiedenem Krystallwassergehalt beschickt waren, luftdicht durch ein über ihren Hals gekittetes Verbindungsstück verbunden. Wenn ein Spannungsunterschied existierte, würde ein Destillationsprozeß zu stande kommen, welcher Wasser aus der einen zur anderen Kugel hinüber-

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 7, 241.

führte, und wenn man genügend lange wartet, so müßten auch bei einer äußerst kleinen Spannungsdifferenz wägbare Mengen hinüberwandern. Als z. B. Salze von der Zusammensetzung $SrCl_2 5.8 H_2O$ und $SrCl_2 1.65 H_2O$ in die beiden Kugeln gebracht wurden, stieg der Wassergehalt der letzteren, bis die Zusammensetzung $SrCl_2 2 H_2O$ erreicht war, welcher Vorgang sich in wenigen Tagen abspielte, um hierauf selbst nach 200 Tagen nicht mehr eine Spur Wasser aufzunehmen. Auf diesem Wege ließ sich der scharfe Nachweis liefern, daß Chlorstrontium mit 2—6 Molekülen eine absolut konstante Dissociationsspannung besitzt. Die beiden letzten Moleküle Wasser werden mit geringerer, aber mit wiederum absolut konstanter Spannung abgegeben. Es variiert also die Dissociationstension durchaus diskontinuierlich mit dem Zersetzungsgrade.

Von Lemoine[1]) wurde die Dissociation des Amylenbromhydrids unter verschiedenen Verhältnissen der Temperatur und des Drucks messend verfolgt; bei 150° und dem Drucke einer Atm. war sie äußerst gering, bei 200° betrug unter dem gleichen Drucke der Zersetzungsgrad 0.50, bei einem Drucke von 0.1 Atm. hingegen 0.69; bei 300° war das Gas fast vollständig zerfallen; eine Anwendung der Dissociationsgesetze auf seine Zahlen, die, wie bekannt, auch zur Ermittelung der Dissociationswärme geführt hätte, hat Verfasser leider unterlassen.

Die Hypothese von der elektrolytischen Dissociation der Salze, Säuren und Basen ist von einer Anzahl Forscher weiter ausgebaut und beim Studium sehr verschiedenartiger Erscheinungen häufig herangezogen worden; da die diesbezüglichen Ergebnisse an anderen Orten zur Sprache gekommen sind, so mag hier nur noch auf die eigenartige Erweiterung eingegangen werden, zu welcher Arrhenius[2]), der jene Hypothese bekanntlich zuerst scharf formuliert und mit Nutzen verwandt hat, beim Studinm der elektrischen Leitfähigkeit der Flammengase gelangt ist. Es wurde die Flamme eines Bunsenbrenners mittelst eines Zerstäubers mit einem Gemisch von Luft und kleinen Tröpfchen verschiedener Salzlösungen gespeist und so auf einen konstant bleibenden und wenigstens annähernd meßbaren Salzgehalt gebracht; letzterer war natürlich der Konzentration der angewandten Lösung proportional und wurde durch photometrische Messung im absoluten Maße bestimmt. Indem die Intensität eines durch zwei in die Flamme gestellte Platinelektroden geschickten galvanischen Stromes gemessen wurde, konnte das Leitungsvermögen des glühenden Salzdampfes gemessen werden; die salzfreie Flamme leitet nur unmerklich. Bei allen Alkalisalzen war das Leitungsvermögen nahe der Quadratwurzel aus dem Gehalte proportional und

1) Compt. rend. (1891), **112**, 855.
2) Wied. Ann. (1891), **42**, 18.

unabhängig von der Natur des negativen Bestandtheils des Salzes, indem z. B. alle Kalisalze bei äquivalenteu Konzentrationen gleich gut leiteten. Mit dem Atomgewichte stieg die Leitfähigkeit des Alkalimetalles. Mischungen von Kalium- und Natriumsalzdämpfen zeigten eine Leitungsfähigkeit, wie sie sich für Mischungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Jon aus der Theorie der elektrolytischen Dissociation berechnen läßt. Säuren und Ammoniumsalze leiteten nicht merkbar; bei den Salzen der Schwermetalle zeigte sich nur spurenweise Leitfähigkeit. Das Verhalten der Erdalkalien war ein viel komplizierteres.

Die Schlüsse, welche Arrhenius aus seinen Beobachtungen und Messungen zieht, sind von allgemeinerer theoretischer Bedeutung. Die Leitfähigkeit der Flamme wird von ihm als eine elektrolytische angesehen; in der Flamme befinden sich freie positive und negative Ionen. Die Reaktion, welche zur Bildung freier Jonen führt, besteht nach Arrhenius in einer Einwirkung des Wasserdampfes der Flamme auf das Alkalisalz, welche z. B. nach dem Schema



$$KCl + H_2O = HCl + KOH$$

vor sich geht; das gebildete Hydroxyd spaltet sich sodann zu einem geringen Bruchteile in die Jonen:



$$KOH = \overset{+}{K} + \overset{-}{OH}$$

Da der direkten Beobachtung zufolge die entstandene Säure in der Flamme nicht leitet, so folgt aus dieser Anschauung unmittelbar das experimentell gefundene und im ersten Augenblick sehr überraschende Resultat, daß Salze mit gleichem positiven Ion in äquivalenten Konzentrationen gleich gut leiten. Auch eine Anzahl anderer Erscheinungen, wie insbesondere der Umstand, daß das Leitungsvermögen proportional der Quadratwurzel ansteigt, findet in obiger Anschauung seine ungezwungene Erklärung; jeder nur wenig dissocierte Elektrolyt zeigt ja bekanntlich in wässeriger Lösung ein gleiches Verhalten.

Es ist evident, daß man es hier, sofern weitere Beobachtungen den soeben angedeuteten Anschauungen günstig sein werden, mit einer wichtigen Fortentwickelung unserer molekularen Anschauungen zu thun hat, und es unterliegt keinem Zweifel, daß die Annahme freier Jonen, deren Existenz bisher, wenn auch nicht ausschließlich so doch vorwiegend, in wässerigen Lösungen vermuthet wurde, auch in glühenden Gasen sich zur Untersuchung und zur Erklärung einer ganzen Anzahl Erscheinungen wird verwerten lassen.

Über die Affinitätsgrößen der Basen liegen Untersuchungen von Lellmann und Groß [1]) vor; zur Messung der Stärke einer

1) Lieb. Ann. (1890), **260**, 269; (1891), **263**, 286.

Base diente die quantitative Bestimmung des Gleichgewichtszustandes, welcher sich bei der Konkurrenz zwischen dieser Base und Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb) um die gleiche Säure (Salzsäure) herstellte. In 40prozentigem Alkohol wurde eine bestimmte Quantität von salzſaurem Buttergelb gelöst und eine geeignete Menge der zu untersuchenden Base hinzugefügt; da salzsaures Buttergelb intensiv rot, die Base selber aber gelb gefärbt ist, so konnte durch spektrophotometrische Untersuchung der Lösung die Menge des durch die hinzugefügte Basis in Freiheit gesetzten Buttergelbs ermittelt werden, und dies war natürlich der Grund, um dessentwillen Buttergelb gerade als Vergleichsbase gewählt worden war. Nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung muß das Verhältnis

$$\frac{\text{salzsaure Base} \times \text{Buttergelb}}{\text{salzsaures Buttergelb} \times \text{Base}}$$

konstant sein, was sich im Großen und Ganzen bestätigte; der Wert dieser Affinitätskonstanten wird um so größer werden, je größer die in Freiheit gesetzte Menge Buttergelb, je stärker also die untersuchte Base ist.

Die folgende Tabelle enthält die für die danebenstehenden Basen erhaltenen Zahlen; für Anilin ist darin die Affinitätskonstante gleich eins gesetzt und es sind nicht jene Konstanten selber, sondern die Quadratwurzeln aus ihnen aufgeführt:

p-Amidobenzoësäure	0.179	Tetrahydrochinon	1.17
m-Chloranilin	0.307	Pyridin	1.18
p-Chloranilin	0.436	Dimethylanilin	1.56
α-Naphtylamin	0.462	p-Toluidin	1.58
β-Naphtylamin	0.605	Chinaldin	1.68
m-Amidophenol	0.735	p-Amidophenol	2.29
Chinolin	0.761	α-Pikolin	2.68
o-Toluidin	0.861	Hydroxylamin	3.32
Anilin	1.00	Ammoniak	52.1
o-Amidophenol	1.08		

die für Ammoniak, bei weitem die stärkste der untersuchten Basen, erhaltene Zahl ist unsicher. — Die Autoren hoffen, nach einer ähnlichen Methode auch die Affinitätsgrößen der Säuren bestimmen zu können, und wird man dem Ausfall dieser Versuche mit um so größerer Spannung entgegensehen können, als sie Material zur Beantwortung der Frage erbringen werden, welche Beziehungen zwischen der Affinität der Säuren in alkoholischer Lösung und ihrer von Ostwald eingehend untersuchten elektrolytischen Dissociation in wässeriger Lösung bestehen.

Vom Standpunkte des Gesetzes der chemischen Massenwirkung

und der Thermodynamik hat Bersch[1]) die Einwirkung wässeriger Lösungen von Alkalisalzen auf Quecksilber untersucht; es stellt sich zwischen den reagierenden Stoffen ein Gleichgewichtszustand her im Sinne der reciproken Reaktion, z. B.



$$HgO + 2KCl + H_2O = HgCl_2 + 2KOH.$$

Die Alkalisalze gelangten in äquivalent normalen Lösungen zur Anwendung; der Endzustand, zu welchem das System hinstrebte, wurde durch Titration des gebildeten Alkalis ermittelt. Das Gesetz der Massenwirkung verlangt unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation des gelösten Salzes, daß bei Anwendung gleich stark dissociierter Salze der Gleichgewichtszustand von der Natur des positiven Radikals unabhängig sein und das Quecksilberoxyd sich um so reichlicher lösen muß, je weniger das gebildete Quecksilbersalz dissociiert ist; beide Folgerungen wurden von der Erfahrung bestätigt. Der Forderung des bekannten thermodynamischen Prinzips, wonach ein chemischer Gleichgewichtszustand bei Temperatursteigerung sich immer in dem Sinne, in welchem die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft, und bei Temperaturerniedrigung im entgegengesetzten Sinne verschiebt, leisteten die Beobachtungen Genüge, soweit die thermochemischen Verhältnisse sich übersehen ließen.

Die Oxyde des Kadmiums und Bleis setzen sich übrigens mit den Halogenalkalien ebenfalls in der Weise um, daß Alkali gebildet wird; auch die Oxyde des Kupfers, Goldes und Platins liefern mit Jodkalium alkalische Lösungen. Den Gesetzen der Massenwirkung entsprechend geht die untersuchte Reaktion natürlich in den Fällen, wo das betreffende, im Oxyd enthaltene Metall mit dem Halogen ein unlösliches Salz bildet, so gut wie vollständig vor sich.

Über den Gleichgewichtszustand zwischen Metallen und dem aus einer Säurelösung entwickelten Wasserstoff haben Tammann und Nernst[2]) einige Versuche veröffentlicht. Unter der Maximaltension des entwickelten Wasserstoffs verstehen sie den Druck, bei welchem das Metall mit der Lösung und dem freien Wasserstoff im Gleichgewichte sich befindet; die Analogie dieser Größe mit einer Dissociationsspannung springt in die Augen. Aus den bekannten thermodynamischen Prinzipien läßt sich aus diesem Drucke die maximale Arbeit (Änderung der freien Energie) berechnen, die bei der Auflösung eines Metalls in Säuren gewonnen werden kann; da ferner der gleiche Prozeß die von gewissen galvanischen Elementen gelieferte Arbeit angiebt, so kann man aus der Maximaltension auf die elektromotorische Kraft dieser Elemente schließen. Die Änderung der Maximaltension mit der Temperatur liefert die Auflösungswärme des

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 8, 383.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1892), 9, 1.

Metalls; kombiniert man die hierauf bezüglichen Formeln mit denjenigen, welche die Beziehung zwischen Maximaltension und elektromotorischer Kraft liefern, so gelangt man zur bekannten Gleichung von von Helmholtz, welche die Beziehung zwischen der Wärmetönung und dem Temperaturkoeffizienten galvanischer Elemente angiebt.

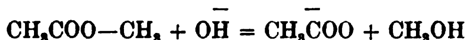
Die experimentelle Bestimmung der Maximaltension bietet erhebliche Schwierigkeiten und gelang nur annäherungsweise; es wurden die zu untersuchenden Metalle in Glasröhren eingeschmolzen, welche die Säure enthielten und mit einem Manometer verbunden waren. Der Druck stieg stark mit der Konzentration der Säure und wurde durch Gegenwart von Salzen des betreffenden Metalls verkleinert, was beides von vornherein zu erwarten war. Bei vergleichbaren Verhältnissen wiesen die Metalle, nach der Größe der Maximaltension geordnet, folgende Reihenfolge auf:

Na, Mg, Al, Zn, Cd, Fe, Ni, Cu, Ag,

die mit der sogenanten „Spannungsreihe“ zusammenfällt.

Chemische Kinetik.

Beiträge zur chemischen Kinetik sind von verschiedenen Seiten erbracht worden; die Geschwindigkeit der Verseifung von in wässeriger Lösung befindlichem Methylacetat durch eine Anzahl Basen wurde von Bugarszky[1]) bestimmt; die Theorie dieses Reaktionsverlaufes ergiebt sich mit Hilfe des Gesetzes der chemischen Massenwirkung und unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation in einfacher Weise, indem zufolge der Gleichung



$$CH_3COO-CH_3 + \overline{OH} = CH_3\overline{COO} + CH_3OH$$

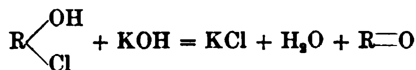
als die aktiven Massen die Molekule des Methylacetats und die Hydroxylionen anzusehen sind. Da die Reaktion so gut wie vollständig verläuft, die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit also zu vernachlässigen ist, so muß die Verseifungsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke dem Produkte der jeweiligen Konzentrationen des Methylacetats und der Hydroxylionen proportional sein. Unter sonst gleichen Umständen wirkt also eine Base um so schneller auf den Ester ein, je stärker sie elektrolytisch dissociiert ist, wie schon Arrhenius[2])

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 8, 398.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1888), 2, 284.

nachwies und wie es die neuerlichen Messungen von Bugarszky bestätigen. Da bei Anwendung der gleichen Base die Anzahl der Hydroxylionen langsamer, als die Konzentration der Base wächst, indem die elektrolytische Dissociation abnimmt, so muß das Gleiche von der Verseifungsgeschwindigkeit gelten, was ebenfalls die Beobachtungen ergaben.

Bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Laktonbildung bei verschiedenen γ-Oxysäuren gelangte Hjelt[1]) zu dem Ergebnis, daß die Bildung des Laktons um so leichter erfolgt, je kohlenstoffreicher das Radikal ist. Conrad und Brückner[2]) haben die Geschwindigkeit der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindungen des Phenols und der Kresole sowie diejenige des Verlaufs der Acetessigsäuresynthesen gemessen und durch ihr umfangreiches Zahlenmaterial einen weiteren schätzenswerten Beitrag der dynamischen Bestimmungen von Affinitätskoeffizienten gegeben. Wenn sich auch bei diesen Untersuchungen keine Gesetzmäßigkeiten allgemeiner Art ergaben, so ließ das Zahlenmaterial doch eine Anzahl nicht uninteressanter Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Molekulargewicht und Konstitution der reagierenden Stoffe einerseits und der Natur des angewandten Lösungsmittels andererseits erkennen, deren einzelne Aufzählung hier allerdings zu weit führen würde. Gleichzeitig sind die Messungen ein neuer Beleg für die Anwendbarkeit des Gesetzes der chemischen Massenwirkung zur mathematischen Beschreibung des Verlaufs chemischer Reaktionen. — Dasselbe ist von den Versuchen Wildermanns[3]) zu sagen, welche die Geschwindigkeit der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe betrafen.

Für die Methodik der Konstitutionsbestimmungen organischer Stoffe beachtenswert ist eine Untersuchung von Evans[4]), welcher einen Zusammenhang erkannte zwischen der stereochemischen Konstitution der Chlorhydrine und der Geschwindigkeit, mit welcher sie Chlorwasserstoff im Sinne der Gleichung



$$R\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown Cl} + KOH = KCl + H_2O + R{=}O$$

abspalten; der Fortschritt der in verdünnter Lösung sich abspielenden Reaktion wurde durch Titration des entstandenen Chlorkaliums ermittelt. Bei Diskussion seiner Zahlen geht Evans von der Ansicht aus, daß der Abstand zwischen Hydroxyl und Chlor im Molekül

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1236.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **7**, 274 u. 283.
3) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **8**, 661.
4) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **7**, 337.

für die Geschwindigkeit der Oxydbildung maßgebend sei, daß letztere nämlich um so größer sein muß, je näher diese beiden Radikale aneinander gelagert sind. Der Raum gestattet leider nicht ein näheres Eingehen auf die gewonnenen Schlußfolgerungen über die Konstitution der sieben untersuchten Chlorhydrine.

Das aus vielen Gründen sehr interessante Problem, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit eines in einer Lösung sich abspielenden Prozesses mit der Natur des Lösungsmittels ändert, wurde zum erstenmale eingehend von Menschutkin[1]) in Angriff genommen, welcher dazu die zur Bildung von Tetraäthylammoniumjodid führende Einwirkung von Triäthylamin auf Alkyljodid wählte:



$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

1 Volum der Mischung beider Substanzen wurde immer mit 15 Volumina eines Lösungsmittels zusammengebracht und im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmte Zeit auf 100^0 erhalten, woraut die gebildete Menge der Ammoniumbase titriert und so der Fortschritt der Reaktion ermittelt wurde. Letztere verlief in allen untersuchten 23 Lösungsmitteln normal, d. h. der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel entsprechend; allein die Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten k variierten mit der Natur des Lösungsmittels in ausgesprochenster Weise, wie einige in folgender Tabelle verzeichnete Zahlen beweisen:

Lösungsmittel	k	Lösungsmittel	k
Hexan	0.000180	Methylalkohol . .	0.0516
Heptan	0.000235	Äthylalkohol . . .	0.0366
Xylol	0.00287	Allylalkohol . . .	0.0433
Benzol	0.00584	Benzylalkohol . .	0.133
Äthylacetat . .	0.0223	Aceton	0.0608
Äthyläther . . .	0.000757		

Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe, sowie ungesättigter Bindungen im Molekül sind hiernach günstig für die Reaktionsgeschwindigkeit; in homologen Reihen nimmt sie mit zunehmendem Molekulargewicht ab.

Im hohen Grade aber scheint bemerkenswert der Umstand, daß die mit großer „dissociierender Kraft“ gelösten Substanzen gegenüber ausgerüsteten Lösungsmittel hiernach, wenigstens im großen und ganzen, gleichzeitig diejenigen sind, die dem gelösten Stoffe die größte Reaktionsfähigkeit erteilen; auf eine rein physikalische Wirkung des Lösungsmittels, die etwa darin bestehen könnte, daß jenes die Zahl der molekularen Zusammenstöße ändert, lassen sich, wie Menschutkin betont, die enormen Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten sicherlich nicht zurückführen.

1) Zeitschr. physik. Chem. (1890), 6, 41.

Schließlich sei noch ein diesbezüglicher von Reformatzky[1]) angestellter Versuch erwähnt, bei dem die Geschwindigkeit, mit welcher Methylacetat von Säuren katalysiert wird, in mit Agar-Agar gelatiniertem Waser bis auf 1 $^0/_0$ ebenso groß sich ergab, wie in reinem Wasser; es ist dies Ergebnis damit in Parallele zu stellen, daß auch die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Substanzen in Agar-Agar-Gelatine von der im reinen Wasser nicht erheblich verschieden ist.

Thermochemie.

Während in den beiden vorangehenden Kapiteln die theoretischen Gesetze der Umwandlungen der Materie zur Sprache gelangten, werden die drei Schlußkapitel über die Umwandlungen der Energie handeln, die den chemischen Umsatz begleiten. Zunächst werden diejenigen Arbeiten besprochen werden, welche unsere Kenntnis über die Beziehungen zwischen chemischer Energie und Wärme erweitert haben; hierauf sollen uns die Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie, schließlich der Einfluß der in Gestalt von Ätherschwingungen hinzugeführten Energie auf den Verlauf chemischer Prozesse beschäftigen.

Eine Aufzählung der einzelnen, sehr zahlreichen thermochemischen Messungen, welche auch im vergangenen Jahre insbesondere von Berthelot und seinen Schülern ausgeführt wurden und sich auf die verschiedenartigsten chemischen und physikalischen Reaktionen erstreckten, muß natürlich unterbleiben; nur sei als von allgemeinerem Interesse erwähnt, daß es Berthelot und Moissan[2]) gelungen ist, eine Reaktion des freien Fluors thermochemisch zu untersuchen, nämlich die Einwirkung dieses Gases anf eine Lösung von Kaliumsulfit, die überschüssiges Alkali enthält, eine Reaktion, die zur Bildung von Kaliumsulfat und Fluorkalium führt. Es berechnete sich auf diesem Wege die Bildungswärme des gasförmigen Fluorwasserstoffs

$$H + F = HF + 38.6 \text{ Cal.}$$

und diejenige des in Wasser gelösten Fluorwasserstoffs zu 50.4 Cal. Es ist bemerkenswert, daß die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung des Fluors mit Wasserstoff erheblich größer ist als bei den Halogenen, und es erinnert diese Thatsache an die ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit jenes Elementes.

Von hohem Interesse sind ferner die Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen und ihrer Konstitution; die theoretischen Untersuchungen über die Ver-

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **7**, 34.
2) Ann. chim. phys. (1891) [6], **23**, 570.

brennungswärmen der Kohlenwasserstoffe hat neuerdings Julius Thomsen[1]) fortgesetzt, wobei sich eine Anzahl bemerkenswerter Resultate ergeben haben. Schon früher hatte der gleiche Forscher[2]) nachgewiesen, daß die Verbrennungswärme eines gasförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffs der Formel $C_a H_{2b}$ mit offener Kette sich nach der Gleichung

$$\mathfrak{V}(C_a H_{2b}) = aA + bB + 0.580 \text{ Cal.}$$

berechnen läßt; A und B sind zwei Konstante, deren Wert empirisch zu

$$A = 106.17 \text{ und } B = 52.53$$

ermittelt wurde; $\mathfrak{V}(C_a H_{2b})$ soll die Verbrennungswärme der Substanz $C_a H_{2b}$ bei konstantem Druck bedeuten. Der Anschluß dieser Gleichung an die Erfahrung war ein ausgezeichneter; sie läßt sich durch einige einfache Betrachtungen theoretisch ableiten, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß die Wärmeabsorption bei Lösung einer einfachen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und bei der Abtrennung eines Kohlenstoffatoms immer je einen gleichen Wert besitzt, unabhängig davon, an welcher Stelle die Bindung gelöst oder das Wasserstoffatom abgetrennt wird. Berechnet man unter dieser Annahme die Verbrennungswärme aus der Wärmeentwickelung der Verbindung der isolierten Kohlenstoff- und Wasserstoffatome mit Sauerstoff, vermindert um die Wärmeabsorption bei der Auflösung des Kohlenwasserstoffsmoleküls in die einzelnen Atome, so resultiert obige Gleichung.

Enthält der Kohlenwasserstoff β doppelte (Äthylen-)Bindungen, so ist

$$15.465\ \beta,$$

enthält er γ dreifache (Acetylen-)Bindungen, so ist

$$43.922\ \gamma$$

hinzuzufügen; die beiden obigen empirisch bestimmten Zahlenfaktoren haben offenbar die Bedeutung, daß sie den Überschuß angeben, um welchen die bei Schließung zweier bez. dreier einfacher Bindungen entwickelte Wärme diejenige übertrifft, welche man bei Schließung einer doppelten bez. einer einfachen Bindung beobachten würde.

Die obigen Formeln sind nicht anwendbar auf Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette, wie z. B. auf Trimethylen oder Benzol. So würde sich für die Verbrennungswärme des letzteren Stoffes (C_6H_6) im gasförmigen Zustande unter der Annahme von neun einfachen Bindungen nach der oben verzeichneten Formel

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 7, 55.
2) Thermochem. Untersuchungen Bd. IV. Leipzig 1886; Zeitschr. physik. Chem. (1887), 1, 369.

$$
\begin{array}{rrcr}
 & 6A & = & 637.02 \\
+ & 3B & = & 157.59 \\
+ & 0.530 & = & 0.58 \\
\hline
 & & & 795.19
\end{array}
$$

berechnen: nimmt man aber im Benzol drei doppelte Bindungen an, so würde sich ergeben

$$795.19 + 3 \times 15.465 = 841.585;$$

beide Werte differieren zu sehr von demjenigen, zu welchem die direkte Messung führte, nämlich 787.5, wenn auch der unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechnete Wert ihm bereits ziemlich nahe kommt. Bekanntlich hatte Thomsen durch Anwendung des Universalbrenners etwas zu hohe Verbrennungswärmen erhalten und so war es gekommen, daß seine älteren, nunmehr als ein wenig fehlerhaft erkannten Werte der Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols zufälligerweise genau mit dem unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechneten übereinstimmte — ein Umstand, der ihn seiner Zeit bestimmte, die Formel Kékulé's für unrichtig zu erklären und Veranlassung zu mehrfachen Debatten lieferte.

Das inzwischen besonders durch Berthelot in Paris und Stohmann in Leipzig, die beide mit der kalorimetrischen Bombe arbeiteten, sehr erweiterte Beobachtungsmaterial liefert nunmehr einen festeren Untergrund für den theoretischen Ausbau der Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und chemischer Konstitution; eine erneute Diskussion der Beobachtungen führte Thomsen zu der Schlußfolge, daß die Benzolbindung einen anderen Wärmewert besitzt als die Äthylenbindung.

Um genügendes Material zur Prüfung dieser Anschauung zu haben, rechnete Thomsen jetzt mit den Verbrennungswärmen einer Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe, die im festen Aggregatzustande gemessen waren; die Annahme, daß hier die gleichen Formeln, wenn auch natürlich mit veränderten Konstanten gültig sein werden, rechtfertigt sich aus dem Umstande, daß auch die Sublimationswärmen, welche bekanntlich den Überschuß der Verbrennungswärme im gasförmigen über die im festen Aggregatzustand angeben, jedenfalls in einem gesetzmäßigen Zusammenhange mit der Konstitution stehen werden und daß vor allem jene Größen nur einen sehr kleinen Bruchteil der Verbrennungswärme betragen.

Es zeigte sich in der That, daß man die Verbrennungswärme von Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenantren, Chrysen, sämmtliche Stoffe im krystallisierten Zustande genommen, nach der Formel

$$\mathfrak{V}(C_a H_{2b}) = 104.3b + 49.09m + 105.47n$$

berechnen kann, wenn der Kohlenwasserstoff m einfache und n doppelte Bindungen enthält; der Anschluß der Formel an die Erfahrung

ist ein sehr guter, wenn man dem Benzol 3, dem Naphtalin 4, dem Anthracen, Phenantren und Chrysen je 6 doppelte Bindungen zuschreibt. Mittels der gleichen Formel kann man ferner die Verbrennungswärme der phenylsubstituierten Methane berechnen, wenn man dem Radikal C_6H_4—C den Wärmewert 723.7 zuschreibt. Auch mit einigen anderen Erfahrungen ist obige Formel im Einklange; so berechnet sich aus ihr z. B. die Verbrennungswärme des Methans im festen Zustande zu

$$\mathfrak{V}(CH_4) = 2 \times 104.3 = 208.6,$$

also kleiner als die für gasförmiges Methan gemessene (211.9), wie es ja auch sein muß.

Ein Vergleich der Zahlenwerte der neuen Formel mit der S. 51 für gasförmige Kohlenwasserstoffe mit offener Kette aufgestellten führt zu dem Ergebnisse, daß die Wärmeentwickelung bei Bildung einer Äthylenbindung erheblich kleiner ist als diejenige bei Bildung einer Benzolbildung: es dürfte dies Resultat im Zusammenhange mit der bekannten Erfahrung stehen, daß die Bildung von Additionsprodukten bei den aromatischen Stoffen schwieriger vor sich geht wie bei den Olefinen, daß mit anderen Worten die Doppelbindungen jener Stoffe weit schwieriger zu lösen sind als bei diesen.

Die thermochemische Untersuchung der Wärmeerscheinungen, welche den Vorgang der Hydrierung von geschlossenen Ringen begleiten, führte Stohmann und Kleber[1]) zu einigen Gesetzmäßigkeiten allgemeineren Charakters. Bei Diskussion einer Anzahl von ihnen mittels der Berthelot'schen kalorimetrischen Bombe gemessenen Verbrennungswärmen ergab sich, daß drei thermochemisch scharf unterschiedene Arten von Hydrierungen anzunehmen sind.

1) Der ersten Addition von H_2 entspricht ein Wärmezuwachs von 68.7 Cal., welcher Zahlenwert aus den Unterschieden der Verbrennungswärmen von Terephtalsäure und den Dihydrosäuren abgeleitet ist.

2) Der Übergang der Dihydrosäuren zur Tetrahydrosäure und derjenige von der Tetrahydrosäure zu den Hexahydrosäuren sind einander thermochemisch gleichwertig und zwar entspricht er einem Wärmezuwachs von 45.3 Cal.

3) Der Übergang von der Hexahydrosäure zur Korksäure, die Sprengung des Benzolkernes und die Spaltung einer offenen Kette in zwei verschiedene Moleküle erfolgen unter gleicher Wärmetönung von 54.8 Cal.

Daß die drei obigen Differenzen, welche aus den Verbrennungswärmen der bezeichneten Säuren abgeleitet sind, eine allgemeinere Bedeutung besitzen, zeigt sich darin, daß sie sich bei einer Anzahl anderer Reihen vorgleichbarer Substanzen wiederfinden. So gelangt

1) Journ. prakt. Chem. (1891). **43**, 1 u. 538.

man von der Verbrennungswärme des Benzols zu der des Hexans, indem man mittels obiger Zahlen die Verbrennungswärmen berechnet, welche den einzelnen Stufen der Hydrierung entsprechen:

Benzol	C_6H_6	779.8 Cal.	
			68.7
Dihydrobenzol . .	C_6H_8	848.5 „	
			45.3
Tetrahydrobenzol .	C_6H_{10}	893.8 „	
			45.3
Hexahydrobenzol .	C_6H_{12}	939.1 „	
			54.8
Normales Hexan .	C_6H_{14}	993.9 „	

Von der bekannten Verbrennungswärme des Benzols wird man somit mittels obiger Differenzen zu einem Werte von 993.9 Cal. für die des Hexans geführt; die direkte Messung ergab 991.2 Cal., also dem obigen genügend nahestehend. In ähnlich guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen sich die Verbrennungswärmen des Hexahydrotoluols und des Heptans aus der des Toluols, der Heptylsäure aus derjenigen der Benzoesäure, der Oktylsäure aus derjenigen der *o*-Toluylsäure, des Heptylalkohols aus der des Benzylalkohols u. s. w.

Wenn auch das bisherige Zahlenmaterial zu einer sicheren Entscheidung nicht ausreicht, so ist der Wärmewert der entsprechenden Stufen der Hydrierung des Thiophen- und des Pyridinkernes der gleiche wie er sich beim Benzolkern ergab; in allen Fällen ist der thermische Wert der Hydrierung von geschlossenen Ringen im ersten Stadium ein wesentlich andersartiger als im zweiten und dritten, und zwar steht in den beiden letzten Stadien durchaus im Einklange mit den bei Hydrierung gewöhnlicher Doppelbindungen der Fettreihe beobachteten Werten.

Von Anwendungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Reaktionen sei hingewiesen auf die eingehende Betrachtung, welche von van Deventer und van der Stadt[1]) angestellt wurde über die Beziehungen zwischen Löslichkeit fester Stoffe in einem Lösungsmittel und den kalorischen Effekten, die den Vorgang der Auflösung begleiten; von Riecke[2]) wurde die Anwendbarkeit der Gibbs'schen Theorie des thermodynamischen Potentials für verdünnte Lösungen gezeigt, indem sich die Gesetze der Dampfspannungs-, Gefrierpunkts- und Löslichkeitserniedrigung, der Dissociation in verdünnter Lösung, der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, der Gasabsorption und des osmotischen Druckes in sehr eleganter Weise aus den bekannten Voraussetzungen deduzieren lassen. Leider liegt, wenn man es versuchen wollte, den Gedankengang jener Arbeiten durch einen kurzen Auszug zu erläutern, die Gefahr zu nahe, daß die knapp aneinander gereihten

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **9**, 43.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **7**, 97.

mathematischen Formeln dem Verständnis allzugroße Schwierigkeiten entgegenstellen würden; das eingehende Studium solcher Arbeiten, welche sich ja zweifelsohne auf demjenigen Gebiete bewegen, dessen Bebauung der physikalisch-chemischen Fassung bisher die reichsten Früchte trug, wird Niemand unterlassen, der sich jenem Zweige der Chemie widmen will.

Die Verbrennungserscheinungen sind nach mehrfachen Richtungen hin Gegenstand der experimentellen Untersuchung gewesen; wenn diese Vorgänge auch meistens infolge des Zusammenwirkens sehr verschiedener Faktoren (Reaktionsgeschwindigkeit, Wärmeentwickelung, Wärmeleitung, Diffusion u. s. w.) vor der Hand wenigstens großenteils einen zu komplizierten Charakter besitzen, als daß man gerade auf diesem Gebiete theoretisch wichtige Ergebnisse erhoffen könnte, so rechtfertigt sich doch das ihnen dargebrachte Interesse durch die eminente Wichtigkeit, welche eine eingehendere Kenntnis der Verbrennungserscheinungen nach vielen Richtungen hin beansprucht.

J. Roßkowski[1]) hat den Einfluß fremder Beimengungen und vor allen den Einfluß der Temperatur auf die Explosionsfähigkeit von Knallgasgemischen untersucht, welche sich in einer starkwandigen Glaskugel befanden und durch einen elektrischen Funken zur Entzündung gebracht werden konnten. Zur Anwendung gelangten Gemische von Sauerstoff mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan- und Leuchtgas; neben der Wirkung, welche von einem Überschuß eines der beiden reagierenden Gase ausgeübt wurde, untersuchte man auch die von beigemengtem Stickstoff und Kohlenoxyd. Die „Explosionsgrenze“, d. h. der Überschuß von beigemengtem Gas, welcher die Explosion verhindert, verschob sich mit der Temperatur in mannigfacher Weise; sie wurde häufig erweitert, blieb bisweilen fast ungeändert, aber verengte sich auch zuweilen. So kann man als Beispiel für den letzten Fall durch Zusatz von Kohlenoxyd zu Knallgas ein Explosionsgemisch herstellen, welches bei Zimmertemperatur noch zum Verpuffen zu bringen ist, nicht aber 100° höher. Die Untersuchung förderte außerdem eine Anzahl interessanter Einzelheiten zu Tage, die hier mitzuteilen jedoch nicht der Ort ist.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Explosion entzündlicher Gasgemische fortpflanzt, war bekanntlich seit etwa einem Jahrzehnt der Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen, die man in erster Linie Berthelot, Vieille, Mallard und Le Chatelier verdankt. Insbesondere wies Berthelot nach, daß jene Geschwindigkeit unabhängig ist vom Drucke, vom Durchmesser der Röhren, in welchen sich das Knallgasgemisch befindet, sowie von dem Materiale, aus welchem jene gefertigt sind, daß sie also eine für jedes

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 7, 485.

Gemisch charakteristische Konstante (Berthelot nennt sie „Explosionswelle") darstellt, deren Bestimmung das höchste Interesse darbietet.

Berthelots Resultate haben nun eine wichtige Bereicherung durch die Versuche von Dixon[1]) erfahren, welcher besonders den Einfluß fremder Beimengungen studierte. Es fand dieser Forscher für die daneben stehenden Gemische folgende Werte der in Metern pro Sekunde ausgedrückten Geschwindigkeiten:

	Dixon	Berthelot	Theoretisch
$H_2 + O$	2821	2810	2830
$H_2 + N_2O$	2305	2284	2250
$CH_4 + 4O$	2322	2287	2427
$C_2H_4 + 6O$	2364	2210	2517
$C_2H_2 + 5O$	2391	2482	2660
$C_2N_2 + 4O$	2321	2195	2490

Die Übereinstimmung der Werte Dixon's mit den älteren Beobachtungen Berthelot's ist befriedigend. Ebenso entfernen sich von den beobachteten nicht allzusehr die nach Berthelot berechneten theoretischen Werte, welcher die mittlere molekulare Geschwindigkeit der Verbrennungsprodukte mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion identifiziert und jene aus der Temperatur im Augenblicke der Explosion ableitet; letztere ist ihrerseits bekanntlich (wenn man von Wärmeverlust während der Verpuffung und einer etwaigen Dissociation absieht) durch die Verbrennungswärme und Wärmekapazität des explodierenden Gasgemisches gegeben.

Die soeben angedeutete Berechnungsweise versagt beim Kohlenoxydknallgas:

	Gefunden	Berechnet
$CO + O$	1090	1940
$CO + N_2O$	1106	1897

Dies war aber nach der von Dixon früher gemachten Entdeckung vorauszusehen, wonach für die Entzündlichkeit jener Gemische die Gegenwart von Wasserdampf im hohen Maße von Einfluß ist, und in der That konnte Dixon nachweisen, daß auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion durch Beimengung von Wasserdampf ansteigt, bis sie bei Gegenwart von 5—6 % ihr Maximum erreicht hat.

Übrigens erscheint Dixon die Berechnungsweise Berthelots nicht ganz unbedenklich; es ist fraglich, ob nicht anstatt der spezi-

1) Chem. News (1891), **64**, 70.

fischen Wärmen bei konstantem Drucke, wie Berthelot will, diejenigen bei konstantem Volum zu nehmen seien; es ist ferner zu erwägen, ob nicht auch die molekulare Geschwindigkeit des unverbrannten Gases und vor allem die Volumänderung, welche mit der Verbrennung verbunden ist und sowohl in einer Volumzunahme wie in einer Kondensation bestehen kann, mit in Ansatz zu bringen sei.

Zusatz von Sauerstoff vermindert die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion von Wasserstoffknallgas in etwa gleich starker Weise wie Stickstoff; Zusatz von Wasserstoff erhöht sie. Dixon vermutet, daß Gase, welche proportional ihrer Menge die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ändern, an derjenigen Reaktion, von der jene abhängt, sich nur sekundär beteiligen. Aus der Beobachtung, daß die Geschwindigkeit bei Grubengas, Äthylen- und Cyanknallgas-Gemischen größer ist, wenn der Sauerstoff nur in solcher Menge vorhanden ist, daß der in jenen Gasen enthaltene Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrennt, als wenn Verbrennung zu Kohlensäure erfolgen kann, schließt Dixon demgemäß, daß die Verbrennung zu Kohlenoxyd die primäre Reaktion ist. Es scheint so eine Methode aufgefunden zu sein, mittels deren man die Frage entscheiden kann, welche Reaktionen in explosiblen Gasgemischen primärer und welche sekundärer Natur sind.

Während durch die bisherigen Versuche als vollkommen sicher festgestellt ist, daß die Explosionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme eine für sie etwa in gleicher Weise charakteristische Größe ist, wie die Schallgeschwindigkeit für eine Gasart, hat erst in neuester Zeit Berthelot[1]) die Frage in Angriff genommen, ob flüssige und feste Explosivstoffe ein ähnliches Verhalten zeigen. Es ist begreiflich, daß messende Versuche, angestellt mit den wirksamsten Sprengstoffen, die wir kennen, selbst für einen mutigen Experimentator nicht gerade verlockendes bieten, und dies erhöht die Bewunderung, die man den nachfolgend beschriebenen Forschungen Berthelot's zollen wird.

Für die Explosion sind in erster Linie charakteristisch die Wärmeentwickelung und die Volumänderung. Die folgende Tabelle enthält für die daneben stehenden Sprengstoffe diese Größen und zwar bedeuten die unter „Volum“ angeführten Zahlen dasjenige der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei 0° von einem Kilogramm des Sprengstoffs; die damit verbundene Wärmeentwickelung steht in der letzten Kolumne.

Sprengstoff	Volum	Wärmeentw.
Methylnitrat . .	870 Lit.	1431 Cal.
Nitroglycerin . .	718 „	1459 „
Nitromannit . .	692 „	1427 „
Schießbaumwolle .	859 „	1010 „

1) Compt. rend. (1891), **112**, 16; ausführl. Ann. chim. phys. (1891) [6], **23**, 485.

Wenn die obigen Sprengstoffe in ihrem eigenen Volum explodierten, so würde der Druck annähernder Schätzung zufolge auf etwa 10000 kg pro Quadratzentimeter steigen.

Die Messung der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosion in flüssigem Methylnitrat fortpflanzte, das sich in langen Röhren von einigen Millimetern Lumen befand, geschah nach der von Berthelot schon früher vielfach benutzten chronographischen Methode. Sie betrug für Kautschukröhren 1616, für Glasröhren 1890 bis 2482, für Röhren aus Britanniametall 1230, aus Stahl 2100 m pro Sekunde. Die Röhren barsten in allen Fällen bei der Explosion und zwar wurden sie meistens in lange Streifen zerrissen; die gläsernen wurden natürlich zu Staub zermalmt. Je fester die Röhre ist, um so schneller pflanzt sich die Explosion im großen und ganzen fort; ob man konstante Zahlen erhalten würde, wenn die Röhren nicht bersten würden, läßt sich nicht entscheiden, weil man solche Röhren nicht herstellen kann; Berthelot vermutet, daß die Explosionsgeschwindigkeit in diesem Falle der Schallgeschwindigkeit in flüssigen Körpern annähernd gleich werden, also auf ca. 5000 m steigen würde.

Für Nitroglycerin in Bleiröhren ergab sich die Geschwindigkeit zu 1300 m, für Dynamit zu 2500 m; die physikalische Natur der Sprengstoffe ist also von großer Bedeutung. Mit diesem Resultate ist die große Geschwindigkeit in festen Sprengmitteln, wie Nitromannit (7700), Pikrinsäure (6500) oder Schießbaumwolle (bei dichter Ladung bis zu 5400 m) in Parallele zu stellen.

Unsere Kenntnis von der allmählichen Verbrennung explosibler Gasgemische, welche man bei einem unter der Entzündungstemperatur gelegenen Temperaturintervall beobachtet, wurde durch eine Anzahl neuer Versuche bereichert, welche Victor Meyer und Krause[1]) angestellt haben. Wie schon van 't Hoff[2]) mittels sinnreich konstruierter Apparate messend verfolgte, vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff langsam zu Wasser, wenn man das Gasgemisch einer Temperatur von etwa 400—500° aussetzt, und der gleiche Forscher konstatierte, daß der Reaktionsverlauf ein sehr unregelmäßiger und von der Natur der Gefäßwände jedenfalls im hohen Maße abhängiger ist. Zu dem gleichen Ergebnis führten auch die neueren Versuche der genannten beiden Forscher; selbst bei sorgfältigster Reinigung der Glaskugeln, welche das elektrolytisch dargestellte Knallgas enthielten, ließ sich nicht einmal Gleichförmigkeit des Verhaltens bei Kugeln erzielen, welche auch in jeder anderen Hinsicht gleich behandelt wurden, trotzdem auf die Reindarstellung des Knallgases die denkbar größte Vorsicht verwandt und die Kugeln erst nach neun- bis zehntägigem ununterbrochenem Durchleiten des Gases zugeschmolzen wurden.

1) Lieb. Ann. (1891), **264**, 85.
2) Études de dynamique chim. Amsterdam 1884.

Da die Untersuchungen fortgesetzt werden sollen, so wird in späteren Jahrgängen Gelegenheit sein, auf Einzelheiten zurückzukommen; hier sei nur noch erwähnt, daß bei 305° (Diphenyldampf) die Wasserbildung unmerklich ist, bei 445° (Schwefeldampf) sehr träge sich vollzieht und bei 518° (Schwefelphosphordampf) in wenigen Stunden fast vollendet ist.

Elektrochemie.

Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Kupfersulfatlösungen wurde in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch P. Sack[1]) untersucht; bis in die Nähe von 100° stieg dieselbe, wie es die bekannte Regel für Leiter zweiter Klasse verlangt, um dann aber bei weiterer Temperatursteigerung wieder abzunehmen. Mit der Konzentration änderte sich die Temperatur, bei der das Maximum lag. Wie bekannt hat Arrhenius[2]) diese Erscheinung an der Phosphorsäure entdeckt und theoretisch durch den Rückgang erklärt, welchen die elektrolytische Dissociation einzelner Stoffe durch Temperatursteigerung erfährt; wenn nämlich die durch die Verminderung der Zahl der freien Ionen erzeugte Abnahme das Anwachsen überwiegt, welches die Leitfähigkeit infolge der Zunahme der Ionenbeweglichkeiten mit steigender Temperatur erfährt, so muß es ein Maximum der Leitfähigkeit geben. Aus den Ionenbeweglichkeiten und der Dissociationswärme des gelösten Stoffes kann man, wie ebenfalls Arrhenius zeigte, die Temperatur theoretisch berechnen, bei der das Maximum liegt. Auch bei dem von Sack nntersuchten Fall lieferte die entsprechende Rechnung ein befriedigendes Ergebnis.

Während das Leitungsvermögen elektrolytisch leitender Stoffe dem Chemiker schon wiederholt wichtigen Aufschluß gab, ist die sogenannte metallische Leitfähigkeit erst neuerdings von Le Chatelier[3]) wohl zum ersten Male zu physikalisch-chemischen Untersuchungen herangezogen worden. Es ist eine Erfahrungsthatsache, daß einzelne Metalle und Legierungen bei Temperatursteigerung plötzlich einen auffallenden Gang des Leitungsvermögens aufweisen, welcher sich in einer fast sprungsweisen Veränderung zwar nicht des Leitungsvermögens selber, wohl aber seines Temperaturkoeffizienten ausspricht. Diese Änderungen deutet nun Le Chatelier als Folgen einer molekularen Umwandlung, welche die Metalle im bezeichneten Punkte erfahren und die im übrigen derjenigen krystallisierter Stoffe vollkommen vergleichbar ist. Derartige Sprünge im Gange des Leitungsvermögens

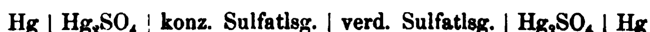
1) Wied. Ann. (1891), **43**, 212.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1891), **4**, 96.
3) Bull. soc. chim. Par. (1891) [3], **5**, 840; Zeitschr. phys. Chem. (1891), **8**, 183.

fanden sich beim Eisen (850°), Nickel (340°), Ferronickel (550°) und einigen anderen Stoffen; die Umbildung des Neusilbers hingegen vollzog sich allmählich in einem Temperaturintervall von 100°; es scheint, daß in diesem Falle die Legierung eine feste Lösung, kein mechanisches Gemenge bildet.

Die von Nernst[1]) aufgestellte und von Planck[2]) nach der mathematischen Seite hin weiter entwickelte Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen wurde einer eingehenden experimentellen Prüfung durch Neubaur[3]) unterworfen; nach jener Theorie ist als die treibende Kraft in Flüssigkeitsketten der osmotische Druck der gelösten Salze aufzufassen, welcher letztere von Orten höherer zu Orten niederer Konzentration hintreibt und wegen der elektrischen Ladungen der freien Ionen elektrische Arbeit zu liefern und somit elektromotorisch zu wirken im stande ist. Es sind auf diesem Wege die elektromotorischen Kräfte einer Anzahl galvanischer Kombinationen der Berechnung im absoluten Maße zugänglich gemacht worden, weil die treibende Kraft, nämlich der osmotische Druck, aus den Gasgesetzen sich ergiebt und die Reibungswiderstände, welche die Ionen bei ihrer Fortbewegung im Lösungsmittel erfahren, aus den Erscheinungen der Elektrolyse ebenfalls bekannt sind.

Schon von Nernst wurden eine Anzahl Messungen mitgeteilt, welche entschieden für die Berechtigung obiger Anschauungen sprechen; von Neubaur ist nun das Beobachtungsmaterial sehr erweitert, wobei sich ebenfalls eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch herausstellte, ebenso bei einigen von Nernst und Pauli[4]) mitgeteilten Zahlenwerten für die elektromotorische Kraft einiger Flüssigkeiten.

Nur in einem Falle glaubte Neubaur auf Zahlen gestoßen zu sein, die in entschiedenem Widerspruche mit der Theorie von Nernst stehen, nämlich bei der Untersuchung von Konzentrationsketten, welche nach dem Schema


Hg | Hg_2SO_4 | konz. Sulfatlsg. | verd. Sulfatlsg. | Hg_2SO_4 | Hg

kombiniert sind. Infolgedessen hat Nernst[5]) die Versuche wiederholt und von denen Neubaur's total verschiedene und mit der Theorie stimmende Zahlen erhalten, auf Grund deren er die diesbezüglichen Messungen Neubaur's für durchaus fehlerhaft erklärte. Vermutlich hat letzterer Beobachter infolge einer Verwechselung ein falches Quecksilbersalz in den Händen gehabt. Damit scheint auch dieser einzige Widerspruch gegen die erwähnte Theorie beseitigt und

1) Zeitschr. physik. Chem. (1889), **4**, 129.
2) Wied. Ann. (1890), **39**, 161; **40**, 561.
3) Wied. Ann. (1891), **44**, 737.
4) Wied. Ann. (1892), **45**, 353.
5) Wied. Ann. (1892), **45**, 360.

somit durchgehende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung konstatiert zu sein.

Die Erscheinungen der galvanischen Polarisation sind vom Standpunkte der neueren Theorie der elektrolytischen Leitung zum ersten Male durch Le Blanc[1]) experimentell und theoretisch untersucht worden. Die Grundanschauung ist die, daß die freien Ionen bei ihrer Ausscheidung an den Elektroden aus dem elektrischen in den unelektrischen Zustand übergehen und daß es zu diesem Vorgange einer gewissen Arbeitsleistung bedarf, welche der elektromotorischen Gegenkraft der Polarisation entspricht. Ihre Größe wird, weil die Ionen im Innern der Lösung frei, d. h. durch keine anderen als elektrische Kräfte aneinander gebunden sind, nur abhängen 1) von der Festigkeit, mit welcher an jedem Ion seine elektrische Ladung haftet und die Le Blanc als die „Haftintensität bezeichnet, 2) von der etwaigen physikalischen oder chemischen Einwirkung, die das ausgeschiedene Ion erfährt und z. B. in einer Auflösung oder in einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem ausgeschiedenen Ion und dem Metall der Elektrode oder dem Lösungsmittel bestehen kann; eine derartige Einwirkung muß natürlich auf die Leichtigkeit der Ausscheidung von maßgebendem Einflusse sein.

Als erste wichtige Folgerung aus diesen Anschauungen ergiebt sich, daß jede Ionenart, die in der Lösung vorhanden ist, einer ganz bestimmten elektromotorischen Kraft zur Abscheidung bedarf, vorausgesetzt, daß diese Haftintensitäten für eine bestimmte Ionengattung konstant sind und nicht etwa nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz in ähnlicher Weise variiren, wie etwa die lebendige Kraft der Gasmoleküle im Sinne der kinetischen Anschauungen um einen Mittelwert schwankt; es könnte also merkliche Abscheidung und dementsprechend auch merkliche Stromleitung erst erfolgen, sobald die Kraft des polarisierenden Stromes einen bestimmten Wert überschritten hat. Zur Entscheidung dieser sehr wichtigen Frage, ob nämlich ein derartiger Sprung experimentell nachweisbar ist, wurden die Ausschläge eines in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers beobachtet, während man die elektromotorische Kraft des polarisierenden Stromes allmählich steigerte; als Elektroden dienten solche aus reinstem Platin, als Lösungen solche der verschiedensten Elektrolyte. Es ergab sich thatsächlich, daß die Stromintensität anfänglich nur sehr langsam zunahm, wenn man die elektromotorische Kraft der polarisierenden Batterie vergrößerte, daß sie aber mit dem Überschreiten eines bestimmten Wertes dieser Kraft, welcher sich bis auf etwa 0,05 Volt sicher bestimmen ließ, rapide anwuchs.

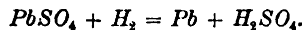
Die Bestimmung dieses Grenzwertes der Polarisation ergab nun zunächst, daß man es, wie zu erwarten, mit einer ausgesprochen

1) Zeitschr. physik. Chem. (1891), 8, 299.

additiven Eigenschaft der in Lösung befindlichen Ionen zu thun hat. Ferner stieß man auf die merkwürdige Thatsache, daß eine große Anzahl Elektrolyte gleiche Polarisationswerte besitzen, eine Thatsache, von der Le Blanc sich in folgender Weise Rechenschaft giebt. In einer wässerigen Lösung sind stets, wenn auch in minimaler Menge, die Ionen des Wassers vorhanden, nämlich das positiv geladene Wasserstoffion und das negativ geladene Hydroxylion, und auch diese beiden Ionen werden eine ganz bestimmte Haftintensität besitzen. Offenbar kann der Polarisationswert niemals denjenigen überschreiten, welcher der Zersetzung des Wassers entspricht, und die obigen, für eine Anzahl verschiedener Elektrolyte gleichen Polarisationswerte sind im Sinne dieser Auffassung mit dem Polarisationsmaximum identisch, welches der Elektrolyse des Wassers entspricht. Im Einklange hiermit steht, daß in diesem Falle keine Änderung des Polarisationswertes mit der Verdünnung der Lösung erkennbar ist; denn von dem Zersetzungswerte des Wassers selber ist es ja äußerst wahrscheinlich, daß er nicht durch geringe Mengen hinzugesetzter Substanz beeinflußt wird.

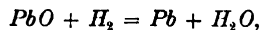
Bekanntlich sind die chemischen Prozesse, welche den Vorgang der Ladung und Entladung eines Akkumulators begleiten, noch immer nicht genügend aufgeklärt, so eminente Wichtigkeit dieser Frage auch beizumessen ist. M. Cantor[1]) hat den Versuch gemacht, die Veränderung, welche die Elektroden eines Akkumulators erfahren, durch die Analyse der sie umspülenden Lösung und Auffangen der in Freiheit gesetzten Gase messend zu verfolgen und dementsprechend die Versuchsanordnung so getroffen, daß möglichst wenig Lösung in Anwendung kam, um ihre Veränderlichkeit im Laufe der Ladung möglichst groß zu machen.

Auf diesem Wege gelangte Cantor zu folgender Auffassung. Eine Aufnahme von Wasserstoff seitens der Elektrode wird durch die Ladung nicht bewirkt, weder durch Occlusion noch durch Bildung saurer Salze oder Hydratisierung. Eine Reduktion des Bleisulfats erfolgt im Sinne der Gleichung



$$PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4.$$

Das vorhandene Bleioxyd wird wohl nur wenig davon betroffen



$$PbO + H_2 = Pb + H_2O,$$

indem der größte Teil des Wasserstoffs gasförmig entweicht und so als unwirksamer verloren geht. Im zeitlichen Verlaufe des Ladungsvorganges sind folgende Phasen zu unterscheiden. Im ersten Stadium wird das in der Platte befindliche Bleioxyd in Bleisulfat übergeführt, wodurch sich die anfängliche Abnahme des Säuretiters er-

1) Exn. Rep. der Physik (1891), **27**, 353.

klärt. Der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff reduziert aber andererseits das Bleisulfat unter Bildung von Schwefelsäure, was wiederum eine spätere Zunahme des Säuretiters zur Folge hat. Das frisch reduzierte Blei ist seinerseits im stande, sekundär auf die Säure unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Sulfat einzuwirken. Die Ladung wird so lange fortschreiten können, bis zwischen diesen beiden reciproken Prozessen ein stationärer Zustand hergestellt ist.

Die Wasserstoffentwickelung, welche man an der Kathode eines ungeschlossenen geladenen Akkumulators bemerkt, beruht wahrscheinlich nicht auf einem Entweichen von okkludiertem Wasserstoff, sondern auf einer spontanen Zersetzung der Schwefelsäure durch das Blei.

Als „chemische Fernewirkungen" bezeichnet Ostwald [1]) einige elektrolytische Prozesse, deren Wesen darin besteht, daß man Auflösungsmittel von Metallen wirksam machen kann, auch wenn sie das zu lösende Metall nicht unmittelbar bespülen. Amalgamirtes Zink z. B. wird von Kaliumsulfatlösung nicht angegriffen, auch nicht, wenn es mit Platin umwickelt wird. Bildet man aber einen Bügel aus einem Platindraht und einem Zinkstab und läßt ersteren in eine angesäuerte Lösung von Kaliumsulfat, letzteren in eine neutrale Lösung des gleichen Salzes eintauchen, so geht das Zink in Lösung unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff am Platin, wenn die beiden Lösungen durch eine poröse Scheidewand oder einen Heber mit einander kommunizieren. Ursächlich damit in Verbindung steht ein galvanischer Strom, welcher das in der beschriebenen Weise gebildete galvanische Element durchfließt und das Zink dem Faraday'schen Gesetze gemäß in Lösung bringt. Offenbar kann man jede elektrolytische Zersetzung infolge eines durch einen chemischen Prozeß erzeugten Stromes mit gleichem Rechte als „chemische Fernwirkung" bezeichnen, weil es in dem Wesen der Übertragung chemischer Energie in elektrische und der Rückverwandlung elektrischer in chemische Energie liegt, daß diese beiden Vorgänge ebensoweit räumlich getrennt werden können, als man mittelst leitender Stoffe die Elektrizität zu transportieren im Stande ist.

Schließlich sei noch einiger elektrolytischer Erscheinungen Erwähnung gethan, welche von F. Braun [2]) entdeckt sind und jedenfalls schon wegen ihrer Neuheit volle Aufmerksamkeit verdienen. Wenn ein hinreichend starker Strom einen dünnen Kanal durchströmt, welcher erfüllt ist von der Lösung eines Metallsalzes, so beobachtet man häufig Abscheidung des betreffenden Metalls; das Phänomen wurde nachgewiesen z. B. bei Silbernitrat, Bleiacetat, Goldchlorid etc. Ausscheidung trat in allen Fällen erst ein, nachdem die Stromdichte

1) Verh. der sächs. Akad. zu Leipzig 1891 p. 239.
2) Wied. Ann. (1891), **42**, 450; **44**, 473.

einen gewissen Grenzwert überschritten hatte; vorher war auch nach beliebig langem Durchleiten des Stromes keine Abscheidung von Metall zu beobachten. Braun bezeichnet diese Erscheinungen als Elektrostenolyse.

Ein Einfluß des Magnetismus auf die Richtung oder Geschwindigkeit chemischer Prozesse ist bisher nur bei solchen Reaktionen beobachtet worden, an denen metallisches Eisen sich beteiligte; aller Wahrscheinlichkeit nach war bei den diesbezüglichen Beobachtungen die Wirkung des Magnetismus mehr sekundärer Natur, indem z. B. das in Lösung gehende Eisensalz vom metallischen Eisen festgehalten und so durch Schlierenbildung der Vorgang der Auflösung modifiziert wurde. Einen weiteren Beitrag liefert eine Beobachtung von Loeb [1]), wonach die Geschwindigkeit der Oxydation von Ferrosulfat durch Kaliumchlorat genau die gleiche war, als die Lösung unter sonst gleichen Verhältnissen einmal in einem sehr kräftigen magnetischen Felde, sodann außerhalb desselben sich befand. Somit war auch in diesem Falle eine Wirkung des Magnetismus nicht nachweisbar.

Photochemie.

Während man in die Beziehungen zwischen chemischer Energie einerseits und Wärme und elektrischer Energie andererseits mit Hilfe der Thermodynamik bereits tief eingedrungen ist, stößt man in der Photochemie, wo es sich um die Verwandelbarkeit der Energie der Ätherschwingungen in chemische Energie oder um den Einfluß handelt, welchen die Zufuhr strahlender Energie auf die Geschwindigkeit chemischer Prozesse ausübt, auf zahllose offene Fragen. Fundamentale Gesetzmäßigkeiten allgemeinen Charakters sind auch im vergangenen Jahre hier nicht aufgefunden worden, vielmehr mußte sich die wissenschaftliche Arbeit auf diesem für Physik und Chemie, für die theoretische Forschung und praktische Ausnützung gleich interessantem Gebiete auf die Kenntnisnahme einer Anzahl neuer bemerkenswerter Thatsachen beschränken. Da es zu weit führen würde, alle einzelne Beobachtungen aufzuzählen, welche über die chemische Wirkung des Lichtes angestellt sind, so müssen wir uns auf die Besprechung einiger Arbeiten beschränken, welche Ergebnisse allgemeineren Charakters geliefert haben.

Die Lichtempfindlichkeit und optische Sensibilisierung der Eosinfarbstoffe wurde von E. Vogel [2]) (vgl. auch S. 33) eingehend untersucht, insbesondere auf den Einfluß hin, welchen die Einführung von Halogenen in die Resorcinreste und in den Phtal-

1) Am. Chem. Journ. (1891), 13, 145.
2) Wied. Ann. (1891), 43, 449.

säurerest des Fluoresceïns ausübt. Hierbei ergaben sich eine Anzahl Regelmäßigkeiten; so wächst die Lichtempfindlichkeit infolge Eintritts von Halogenen und zwar stärker beim Eintritt in den Resorcinrest als beim Eintritt in den Phtalsäurerest; bei sonst analoger Zusammensetzung sind die jodierten Fluoresceïne empfindlicher gegen die Wirkung des Lichtes als die bromierten. Auch die sensibilisierende Wirkung[1]) ist bei den jodierten Fluoresceïnen größer als bei den bromierten und chlorierten. Die besten Sensibilisatoren unter allen Eosinfarbstoffen sind Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin) und Dijodfluoresceïn; weniger gut wirken die in den Resorcinresten jodierten und außerdem im Phtalsäurerest chlorierten, bromierten oder geschwefelten Fluoresceïne. Bedeutend schlechter sensibilisieren die in den Resorcinresten bromierten, noch schlechter die in den Resorcinresten und gleichzeitig im Phtalsäurerest substituierten Fluoresceïne, sowie die Muttersubstanz selber, das Fluoresceïn.

Im allgemeinen sensibilisieren diejenigen Farbstoffe am besten, die selber am lichtempfindlichsten sind; sehr auffallend ist ferner die von Vogel gemachte Beobachtung, daß die sensibilisierende Wirkung mit Abnahme der Fluorescenz wächst; den experimentell aufgefundenen Zusammenhang zwischen jenen beiden Eigenschaften deutet Vogel dahin, daß bei stark fluorescierenden Substanzen ein Teil des auffallenden Lichtes zur Fluorescenz verbraucht und so der chemischen Wirksamkeit entzogen wird.

Die Erscheinung der Sensibilisierung photographischer Platten durch Zusatz von Farbstoffen wurde ferner von Acworth[2]) untersucht, welcher sowohl die Empfindlichkeit wie die Lichtabsorption von mit einer großen Anzahl Farbstoffen sensibilisierten Bromsilberemulsionen messend verfolgte. Beim Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima und der Sensibilitätsmaxima, die bei obigen Versuchen zum ersten Male an der gleichen Platte bestimmt wurden, ergab sich keine Übereinstimmung, sondern es waren die ersteren nach dem brechbareren Teile des Spektrums hin verschoben. Die Größe dieser Verschiebung war von Fall zu Fall sehr verschieden. Zwischen den beiden untersuchten Phänomenen existiert durchaus kein völliger Parallelismus und es entspricht keineswegs notwendig einem Maximum der Absorption ein solches der Lichtempfindlichkeit.

Die Gesetze der chemischen Massenwirkung und der photochemischen sowie rein physikalischen Absorption versuchte Lemoine[3]) auf den Verlauf der Reaktion zwischen Oxalsäure und Eisenchlorid zu übertragen, welche beiden Substanzen bekanntlich in wässeriger Lösung ein lichtempfindliches Gemenge bilden. Die Notizen sind mehr vor-

1) Über Sensibilisatoren s. auch das Kapitel Photographie.
2) Wied. Ann. (1891), **42**, 371.
3) Compt. rend. (1891), **112**, 936. 992. 1124.

läufigen Charakters und möge daher mit dem Berichte auf das Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung gewartet werden.

Schließlich sei der interessanten Versuchsanordnung Lippmann's[1]) Erwähnung gethan, mittels deren es gelang, die Farben des Spektrums in allerdings nur unvollkommener Weise photographisch zu fixieren. Zwar sind die Hoffnungen, die man auf eine praktische Nutzanwendung jener Entdeckung zur Farbenphotographie setzte, nunmehr wohl als gescheitert anzusehen, weil die Lippmann'schen Farben einerseits vom Einfallswinkel des reflektierten Lichtes abhängig sind und anderseits sein Verfahren keine Aussicht bietet, andere als reine Spekralfarben zu photographieren; natürlich wird hierdurch das Interesse nicht geschmälert, welches Lippmann's Versuche vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus verdienen.

Wie nämlich Wiener[2]) in Verfolg einer von Zenger (1868) aufgestellten Vermutung kürzlich experimentell nachweisen konnte, findet eine photographische Wirkung nur in den Schwingungsbäuchen der Lichtbewegung statt. Wenn man sich also Wellenebenen stehenden Lichtes darstellt, so wird in um eine halbe Wellenlänge entfernten, parallelen und senkrecht zu den Lichtstrahlen gelegenen Ebenen abwechselnd photochemische Wirkung vorhanden sein und ausbleiben. Derartige stehende Wellen kann man sich nun aber sehr leicht durch Reflexion an spiegelnden Flächen erzeugen; wenn man demgemäß eine Gelatineemulsion auf eine spiegelnde Fläche bringt, so wird das in ihr enthaltene Silbersalz nur in den bezeichneten, dem Spiegel parallel gelegenen Ebenen vom Lichte affiziert und bei der Entwickelung dementsprechend zuerst reduziert werden. Mit der Wellenlänge des auffallenden Lichtes variiert der Abstand der so erzeugten Silberschichten und ein derartiges System besitzt, wie optische Betrachtungen lehren, die Eigenschaft, daß es im reflektierten Lichte diejenige Farbe annimmt, deren Wellenlänge dem doppelten Abstande zweier Silberschichten gleich ist.

Bei der Ausführung dieses Versuchs mußte hauptsächlich die Schwierigkeit überwunden werden, daß die Partikelchen des lichtempfindlichen Salzes nicht zu groß, nämlich klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind. Lippmann erreichte dies durch Anwendung einer äußerst feinkörnigen Bromsilberemulsion, die sich auf einer Glasplatte befand, deren Rückseite durch Bedecken mit Quecksilber spiegelnd gemacht worden war. Exposition, Entwickelung und Fixierung war die gewöhnliche und es gelang so in der That, die Farben des Spektrums photographisch zu fixieren.

1) Compt. rend. (1891), **112**, 274.
2) Wied. Ann. (1890), **40**, 203.

Anorganische Chemie.

Von

Gerhard Krüss.

Das Studium der anorganischen Verbindungen hat im Jahre 1891 in mehreren Kapiteln unserer Disziplin ganz unerwartete Aufschlüsse über das Verhalten der Elemente und ihrer Verbindungen zu Tage gefördert; es ist der folgende kleine Bericht vielleicht geeignet, zu zeigen, wie die anorganische Forschung neben der gleichzeitigen rapiden Entwicklung der Chemie organischer Verbindungen auch nicht unthätig geblieben ist, unsere Kenntnis über die Gesetze, welche die Eigenschaften der Elemente beherrschen und wechselseitig regeln, weiter zu vervollkommnen.

Zu den wichtigsten Aufgaben der anorganischen Chemie gehört es zur Zeit, das natürliche System der Elemente in richtiger Weise weiter zu bauen und zur Klärung mancher Thatsachen in dieser Richtung trägt sicherlich die in diesem Jahre erschienene deutsche Übersetzung von D. Mendelejeff's Grundlagen der Chemie[1]) bei. In historischer Richtung ist es von Interesse, daß Mendelejeff auf p. 683 dieses Buches schreibt: „Ich halte es für notwendig mitzuteilen, daß ich bei der Aufstellung des periodischen Systemes der Elemente die früheren Arbeiten von Dumas, Gladstone, Pettenkofer, Kremers und Lenssen über die Atomgewichte ähnlicher Elemente benutzt habe, daß mir aber die den meinigen vorhergegangenen Arbeiten von de Chancourtois in Frankreich (Vis tellurique, oder die Spirale der Elemente nach ihren Eigenschaften und Aequivalenten) und von J. Newlands in England, in welchen einige Keime des periodischen Gesetzes zu sehen sind, unbekannt waren".

1) Aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein und A. Thillot. Verlag von Carl Richter, St. Petersburg. 1891.

Auf diesen Punkt beziehen sich auch die Prioritätsreklamationen zu Gunsten von de Chancourtois bezüglich der Zahlenverhältnisse der Atomgewichte von Lecoq de Boisbaudran und A. de Lapparent[1]); hiernach hat B. de Chancourtois, zwei Jahre vor Newlands, im Jahre 1862 schon die Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte spiralförmig angeordnet, um die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von den numerischen Beziehungen ihrer Atomgewichte zu zeigen. Durch diese historischen Auseinandersetzungen hat es sich auch auf diesem Gebiete wieder gezeigt, wie allgemein giltige Naturgesetze nie auf einmal voll begründet und erkannt worden sind.

In Bezug auf die günstigste Anordnung der Elemente spricht sich James Walker[2]) für die Mendelejeff'sche Anordnung der Elemente in einfachen Reihen und Gruppen und gegen die spiralförmige Anordnung, wie sie auf einer Zylinderoberfläche gedacht werden kann, aus. Ferner ist nach Walker die „typische Reihe" von Li bis Fl am besten als eine ungerade zu betrachten. Immerhin ist darauf hinzuweisen, daß die spiralförmige Anordnung der Elemente, wodurch die benachbarten Gruppen der Höhe nach gegen einander verschoben werden, viel besser die eigentümliche Stellung des Lithiums in der ersten, des Berylliums in der zweiten und des Bors in der dritten Gruppe im Verhältnis zu den Eigenschaften der Glieder je der folgenden Gruppen zum Ausdruck bringt, als die Anordnung in horizontalen Reihen auf einer Fläche.

Wichtig für unsere Kenntnis der richtigen numerischen Beziehungen, welche zwischen den Atomgewichten der Elemente herrschen, ist vorAllem die exakte Bestimmung des Gewichtsverhältnisses von Wasserstoff zu Sauerstoff; es haben sich dieser seit Jahrzehnten zum Teil mit größter Energie durchgeführten Untersuchung vor kurzem auch E. H. Kaiser[3]), sowie W. A. Noyes[4]) gewidmet, welch letzterer zu dem ziemlich weit unter 16 liegenden Endwert O = 15.898 (H = 1) gelangte. Besonders zu beherzigen sind zugleich die Bemerkungen von F. W. Clarke[5]) zur Frage der Übereinstimmung der Atomgewichtsbestimmungen ein und desselben Elementes.

Clarke weist bei einer Diskussion der Atomgewichtsbestimmung des Cadmiums durch Patridge[6]) darauf hin, wie sehr man darauf zu sehen hat, gegenseitig möglichst richtige Atomgewichte für diejenigen Elemente zu benützen, auf welche man das zu bestimmende

1) Compt. rend. (1891) **112**, 77.
2) Chem. News. (1891) **63**, 251—253.
3) Amer. Chem. Journ. (1891) **13**, 253.
4) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 238 und Amer. Chem. Journ. (1891) **13**, 354.
5) Amer. Chem. Journ. (1891) **13**, 34—37.
6) Amer. Journ. of Science (1890) [3] **40**, 377—384.

Atomgewicht beziehen will. Drei verschiedene Versuchsreihen hatten Patridge ganz auffallend übereinstimmende Werte für das Cadmiumatomgewicht ergeben, trotzdem von verschiedenen Verbindungen ausgegangen war. Es erschien dieses sehr merkwürdig, da jener Autor seinen Berechnungen die abgerundeten Zahlen C = 12, S = 32 zu Grunde gelegt hatte. Nimmt man jedoch mit Clarke die von Stas ermittelten Werte C = 12.005 und S = 32.074 an, so liefern die drei Patridge'schen Reihen für das Cadmiumatomgewicht Differenzen bis fast zum Werte von 0.25 Einheiten. Zugleich diskutiert Clarke die Berechnung des Endwertes eines Atomgewichtes aus den empirischen Resultaten verschiedener Versuchsreihen an demselben Beispiele des Cadmiums, und es ist sicherlich zutreffend, daß bei guten Arbeiten über Atomgewichte mit äusserst exakter Durchführung der Versuche zugleich eine wirklich intelligente Deutung des relativen Wertes der einzelnen Resultate verbunden sein muß.

Außer durch die Atomgewichtbestimmungen von Keyser und von Noyes finden wir unsere Kenntnisse über den Sauerstoff und Wasserstoff vor allem auch durch die Arbeiten: „Beiträge zur Kenntnis des Knallgases" von Victor Meyer[1] und „Untersuchung über die langsame Verbrennung von Gasgemischen" von A. Krause und Victor Meyer[2]) erweitert. Krause und V. Meyer zeigen, wie spurenweise Beimengungen auf den zeitlichen Verlauf der Vereinigung von Knallgas-Mischungen einen so wesentlichen Einfluß haben, daß sich ein Zusammenhang zwischen der Menge des verbundenen Gasgemisches und der Zeitdauer der Erhitzung schwer erkennen läßt. Es ist zugleich auf die Frage der Herstellbarkeit absolut luftfreier Gase hingewiesen, ein Problem, das schon bei manchen exakten Atomgewichtsbestimmungen dem Experimentator Schwierigkeiten entgegenstellte. Nach A. W. v. Hofmann[3]) und Victor Meyer[4]) ist die Herstellung absolut luftfreier Gase eine der subtilsten Aufgaben, welche wohl nur in den Versuchen von Bunsen und Roscoe[5]) über das Chlorknallgas und in denjenigen von Victor Meyer und A. Krause[6]) über das Wasserstoffknallgas gelöst sein dürfte.

Knallgas verbindet sich nach V. Meyer bei Anwesenheit von Quecksilber allmälig schon bei 305° zu Wasser, bei Abwesenheit von Quecksilber tritt die Vereinigung selbst bei tagelangem Erhitzen auf 305° nicht ein. Unter diesen Umständen beginnt die Wasserbildung sehr langsam bei 448°, rascher bei 518°. Die Explosionstemperatur

1) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 4233.
2) Lieb. Ann. (1891) **264**, 85—116.
3) Ber. d. chem. Ges. (1890) **23**, 3309 u. 3314.
4) Lieb. Ann. (1891) **264**, 115.
5) Pogg. Ann. **100**, 43. 481; **101**, 235.
6) l. c.

des Knallgases in zugeschmolzenen Gefäßen liegt, ebenso wie diejenige des Kohlenoxydknallgases, zwischen 518 und 606°. Knallgas, oder Kohlenoxydknallgas, welches in kleinen Glaskugeln mit längeren Stielen eingeschmolzen ist, explodiert nicht, wenn die Kugeln möglichst rasch in lebhaft kochendes Phosphorsulfid (518°) eingeführt werden, dagegen explodieren die Kugeln beim möglichst raschem Einführen in lebhaft siedendes Zinnchlorür (606°). Um die Eigenschaften des Knallgases in Vorlesungen über unorganische Chemie vollkommen vorführen zu können, teilt V. Meyer im Anschluß an diese Untersuchungen sehr elegante und instruktive Vorlesungsversuche über das Knallgas mit.[1])

Während wir durch diese Arbeiten nähere Bedingungen kennen gelernt haben, unter denen Sauerstoff sich mit Wasserstoff verbindet, zeigte die Fortsetzung schon vor längerer Zeit begonnener Versuche von Clemens Winkler „über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium“ die verschiedene Festigkeit, mit welcher der Sauerstoff mit anderen Elementen verbunden ist. Diese von einem weiteren Gesichtspunkt aus unternommenen Untersuchungen erstrecken sich auf alle Glieder des natürlichen Systems der Elemente und es sollen die hierbei im vergangenen Jahre gemachten wichtigen Beobachtungen an geeigneten Stellen in der folgenden Übersicht über die wichtigsten Fortschritte anorganischer Forschungen mitgeteilt werden. Nachdem die hauptsächlichsten neueren Beobachtungen aus der Chemie des Sauerstoffs und Wasserstoffs besprochen sind, verschaffen wir uns den ferneren Überblick am besten an der Hand des natürlichen Systems der Elemente.

Die erste Hauptgruppe des Systems, diejenige der Alkalimetalle, ist nur in vereinzelten Fällen Gegenstand der Studien gewesen. Joannis hat gezeigt[2]), daß Chlornatrium, ebenso wie Baryumchlorid, mit Ammoniak ein Additionsprodukt liefert. Löst man Natriumchlorid in flüssigem Ammoniak bei — 10° und läßt bei — 30° verdunsten, so scheidet sich eine Verbindung $NaCl.5NH_3$ ab. In analoger Weise bildet Chlorbaryum die Doppelverbindung $BaCl_2.8NH_3$; es sind dieses naturgemäß leicht dissociierbare Körper. Eine ähnliche Kaliumverbindung konnte auch bei — 72° nicht erhalten werden.

Joannis[3]) erhielt ferner durch Zersetzung von Natrammonium, unter Wasserstoffentwickelung, bei gewöhnlicher Temperatur das Natriumamid — NH_2Na — in kleinen farblosen Krystallen, löslich in Wasser. Natriummetall mit überschüssigem Chlornatrium und etwas flüssigem Ammoniak lieferte NH_2Na_2Cl — Dinatrammoniumchlorid.

1) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 4233.
2) Compt. rend. **112**, 337—339 (1891).
3) Compt. rend. **112**, 392—394 (1891).

Was die analytische Bestimmung von Alkali anbetrifft, so ist eine sehr interessante Arbeit von F. Mylius und F. Foerster[1]) zu verzeichnen. Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Haltbarkeit von Glasgefäßen gegenüber wässerigen Flüssigkeiten zeigten diese Autoren, wie man die Widerstandsfähigkeit der Gläser durch direkte Bestimmung derjenigen Menge von Alkali messen kann, welche bei Berührung mit Wasser aus ihnen in Lösung übergegangen ist. Als ein besonders empfindlicher Indikator wurde das Jodeosin befunden, und zwar wird die Titration in einem Schüttelgefäße bei Gegenwart von Äther vorgenommen. Nach Mylius und Foerster kann man den neutralen Punkt sehr scharf erkennen, da der geringste Überschuß von Säure beim Schütteln die kleine Menge Eosin aus der wässerigen in die ätherische Schicht übergehen, den Äther gefärbt und die wässerige Lösung fast farblos erscheinen läßt. Mit Hilfe von Jodeosin und Äther sind Titrationen nach der Methode der Alkalimetrie auch noch mit Tausendstel-Normallösungen mit großer Schärfe durchführbar. Wir haben hierdurch also eine gute Methode zur Verfügung, um auch höchst minimale Mengen von Alkali mit Exaktheit zu bestimmen. Letzteres kann unter Benutzung von Eosin auch auf kolorimetrischem Wege durchgeführt werden, und es sei auf die diesbezüglichen Versuche hingewiesen.[2])

Die Elemente der ersten Nebengruppen, Kupfer, Silber und Gold, sind etwas häufiger Gegenstand der Untersuchung als die der Hauptgruppen gewesen. Th. W. Richards hat sehr sorgfältige Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers durch Analyse von Kupferbromid durchgeführt[3]). Es handelte sich darum, ob für das Kupfer ein Gewicht von 63.3 oder 63.6 anzunehmen ist; es ist dieses eine ganz beträchtliche Differenz. Mit großer Sorgfalt dargestelltes Kupferbromid wurde analysirt, das Kupfer elektrolytisch gefällt und das Brom als Bromsilber gewogen. Gefunden wurde Cu = 63.60 [O = 16; Ag = 107.93]; dieser Wert stimmt mit der früher von Richards gefundenen Zahl gut überein[4]). Zugleich berichtet derselbe Autor über das Kupferoxybromid[5]), welches in geringeren Mengen beim Behandeln von trockenem Kupferbromid mit Wasser

1) Ber. d. chem. Ges. (1891), **24**, 1482.

2) Näheres: F. Mylius und F. Förster, Kolorimetrische Alkalibestimmung (Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 1488) und G. Krüss und H. Krüss: Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse, Verlag von Leopold Voss (1891).

3) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences (1891) **25**, 195—214.

4) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences (1888) **14**, 342 und Amer. Chem. Journ. (1888) **10**, 187—191.

5) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences (1891) **25**, 215—217.

erhalten wird. Es ist smaragdgrün und bildet trimetrische, spitze Prismen, die in Wasser, sowie in verdünnter Bromidlösung unlöslich sind und nach der Analyse die Zusammensetzung $Cu_2(OH)_3Br$ besitzen. Cuprijodid wurde von D. J. Carnegil[1]) wenn auch nicht in fester Form, so doch in einer Lösung von 0.82 CuJ_2 auf 100cc, Wasser erhalten. Digerirt man nach Carnegil Kupfer mit Baryumjodid, so entsteht das gut charakterisierbare Salz $CuJ_2 . 2CuO . 4H_2O$. Bei der grossen Neigung des Cuprijodides, in Cuprojodid und Jod zu zerfallen, ist die Existenz dieser Verbindung bemerkenswert.

Was die Trennung des Kupfers im besonderen von Cadmium und Zink anbetrifft, so schlägt H. N. Warren[2]) vor, bei Gegenwart von Natriumtartarat Kupfer und Cadmium, sowie eventuell auch Zink durch einen Ueberschuss von Natronlauge in alkalische Lösung zu bringen und bis zum Sieden zu erhitzen. Zur klaren, siedenden Flüssigkeit giebt man eine verdünnte Lösung von Glucose mehrmals in kleinen Mengen und kocht nach jedem Zusatz von Glucose. Das gefällte Kupferoxydul wird nach dem Filtrieren mit etwas konzentrierter Salpetersäure behandelt, geglüht und als Kupferoxyd gewogen. Cadmium ist aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff fällbar, Zink eventuell durch Schwefelammonium.

Die Chemie des Silbers hat besonders durch einige neue Studien über die allotropischen Zustände des Metalles, sowie über die Eigenschaften der Halogenverbindungen Erweiterung erfahren. Carea-Lea hat in mehreren Abhandlungen[3]) die Eigenschaften des goldfarbigen, allotropischen Silbers, das man nach früheren Mitteilungen[4]) aus Lösungen von Silbernitrat-Seignettesalz durch Zusatz von Ferrosulfat-Seignettesalz-Lösung unter bestimmten Versuchsbedingungen erhält, eingehender geschildert. Hochgespannte Elektrizität führt die goldfarbige Modifikation sofort in gewöhnliches weißgraues Silber über. Aehnlich wirken Wärme, sowie direkte mechanische Kraft, bedeutend langsamer, jedoch im selben Sinne, das Licht.

Von der blauen Modifikation des Silbers giebt es nach Carea Lea lösliche und unlösliche Formen; es ist das Studium dieser Körper, ebenso wie das des goldfarbigen Silbers sicherlich dadurch erschwert, daß es nicht gelingt, dieselben absolut rein von fremden Beimengungen — Eisensalzen, organischen Substanzen etc. — zu erhalten. Dieses geht auch aus einer kleinen Arbeit von E. A. Schneider[5]) „Zur Kenntnis des kolloïdalen Silbers" hervor,

---

1) Abstr. of the Proc. of the Chem. Soc. (1891) **61**, 2.
2) Chem. News (1891) **63**, 193.
3) Amer. Journ. of Science (1891) [3] **41**, 179—191; **41**, 259—267 und **41**, 482—489.
4) Amer. Journ. of Science (1889) [3] **37**, 476 und **38**, 47.
5) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 3370.

in welcher die Darstellung von kolloïdalen Silberlösungen, sowie ihr Verhalten gegenüber Chlorwasserstoffsäure geschildert ist. Weder auf Zusatz von geringen Mengen Salzsäure, die fast augenblicklich metallisches Silber fällen, konnte eine Sauerstoffentwickelung, noch auf Zusatz grösserer Mengen dieser Säure, die Chlorsilber fällen, konnte ein Auftreten von Wasserstoff beobachtet werden. Es spricht dieses allerdings zu Gunsten des Vorhandenseins von Silberoxydul in der Lösung und für eine eventuell teilweise Bildung von Silbersubchlorid, mit dessen Existenz auch im verflossenen Jahre sich Guntze[1]) beschäftigte. Die so viel besprochene Frage, ob sich bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf Chlorsilber ein Silberchlorür, oder ein Oxychlorid bilde, geht auf denselben Gegenstand hinaus, und es fallen auch die kürzlich von A. Richardson[2]) angestellten Versuche „über die Zersetzung des Chlorsilbers durch Licht" für die Existenz eines Silberchlorürs in's Gewicht. Sauerstoff konnte in dem durch Lichtwirkung geschwärzten Silber nicht nachgewiesen werden, so daß hiernach eine Bildung von Oxychlorid nicht möglich erschien. Fernerhin sprach im Besonderen der Versuch für eine Bildung von Subchlorid, daß reines weißes, vollkommen trockenes Chlorsilber sich auch schwärzte, als es mit Tetrachlorkohlenstoff überschichtet (aus diesem war zuvor aller Luftsauerstoff durch Aufkochen entfernt worden) dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Unter diesen Bedingungen konnte sich kein Oxychlorid bilden und doch trat Schwärzung ein, wie es scheint ohne Bildung von Silber. Sicherlich ist diese Frage noch nicht zum endgültigen Abschluss gebracht, und wenn obige Beobachtungen auch zu Gunsten des Vorhandenseins eventuell eines Silberoxydules in den gefärbten Silberlösungen sprechen, so liegt doch nach E. A. Schneider[3]) immer noch kein absolut zwingender Grund vor, die Existenz einer kolloïdalen Form des Silbers in diesen Lösungen zu bezweifeln, namentlich wenn man auch das Gesamtergebnis der Untersuchungen von Muthmann[4]), C. Lea[5]), Prange[6]) und Barus und Schneider[7]) berücksichtigt.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Fluorsilbers berichtet schließlich H. Moissan[8]). Reinstes Silberkarbonat, mit Wasser zum Brei angerührt, löst sich in Flußsäure. Bringt man die Lösung zur Trockne, so hinterläßt sie einen schwarzen, pulverigen Rückstand, der sich in Wasser fast vollständig und leicht

1) Compt. rend. (1891) **112**, 1212.
2) Chem. Soc. (1891) I, 536—544.
3) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 3373.
4) Ber. d. chem. Ges. (1887) **20**, 983.
5) l. c.
6) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **9**, 125.
7) Zeitschr. f. physik. Chem. (1891) **8**, 278.
8) Bull. soc. chim. [3] **5**, 456—458.

löst. Die filtrierte Lösung liefert beim Verdunsten unter Lichtabschluß über Schwefelsäure eine hellgelbe, hornähnliche Masse, ähnlich dem Chlorsilber, Schmelzpunkt 435°.

In Bezug auf die Abscheidung der edlen Metalle ist im Besonderen eine Methode der elektrolytischen Trennung des Goldes von Edgar F. Smith und Frank Muhr zu erwähnen[1]). Gold kann durch den elektrischen Strom aus seinen Doppelsalzen mit alkalischen Cyaniden quantitativ abgeschieden werden; ferner ließen sich die geeigneten Bedingungen finden, in cyanalkalischen Lösungen Gold von Kupfer, Kobalt, von Nickel, Zink, Platin, ferner das Silber von Platin zu trennen.

Von Gold sind vornehmlich die Schwefelverbindungen studiert worden, von welchen L. Hoffmann und G. Krüß[2]) das Aurosulfid Au_2S und ein Auroaurisulfid Au_2S_2 als wohl charakterisierte Verbindungen beschrieben hatten. Während man nach Hoffmann und Krüß, sowie nach U. Antony und A. Lucchesi[3]) ein Aurisulfid Au_2S_3 durch Einleiten in wässerige Lösungen von Aurisalzen nicht erhalten kann, gelingt die Darstellung nach Antony und Lucchesi[4]), wenn man über wasserfreies Lithiumgoldchlorid trockenen Schwefelwasserstoff leitet und das Reaktionsprodukt zur Entfernung des Chlorlithiums mit Alkohol auszieht; es hinterbleibt dann reines Au_2S_3 als schwarzes, graphitähnliches Pulver, das durch Erhitzen auf 200—205° wieder in Gold übergeführt werden kann. Er besitzt nach diesen Autoren[5]) ein spezifisches Gewicht von 8.754, ist beständig gegen Salzsäure und verdünnte Salpetersäure, von konzentrierter Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Gold angegriffen. Bemerkenswert ist, daß es sich in Cyankalium wie das Au_2S_2 löst, daß diese Lösung jedoch unbeständig ist. Während Au_2S_2 nach Krüß[6]) aus der Cyankaliumlösung durch Zusatz von Säuren rein abgeschieden wird, läßt die Au_2S_3-Lösung ein wechselndes Gemenge von Schwefelgoldverbindungen und Goldcyanür fallen. Au_2S_2 ist demnach die beständigste Schwefelverbindung des Goldes; so zerlegt auch Schwefelammonium das Aurisulfid unter Abscheidung von Gold, indem wahrscheinlich $(NH_4)_2S \cdot Au_2S_2$ in Lösung geht.

Von der zweiten Hauptgruppe des natürlichen Systems, welche die Elemente Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum umschließt, ist in den letzten Jahrzehnten vor Allem das

1) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 2175.
2) Ber. d. chem. Ges. (1887) **20**, 2369 und 2704.
3) Gazz. chim. (1891) **20**, 601—606.
4) l. c.
5) Gazz. chim. (1891) **21**, 209—212.
6) l. c.

Beryllium Hauptgegenstand des Interesses gewesen. Jahre lang hatte der Streit um die Valenz des Berylliums gedauert, bis derselbe schließlich zu Gunsten der Zweiwertigkeit dieses Elementes entschieden wurde und gezeigt hatte, wie berechtigt die Forderung war, das Beryllium nach den Prinzipien des periodischen Systems zur zweiten Gruppe zu rechnen. Da das Äquivalent dieses Metalles im Durchschnitt zu 4.6 gefunden wurde, so war sein Atomgewicht ungefähr =9.2 anzunehmen; zwischen den Resultaten der Bestimmungen verschiedener Autoren bestanden jedoch beträchtliche, zum Teil noch unaufgeklärte Differenzen. Jahrzehnte lang war die Awdejew'sche Zahl[1]) für zweiwertiges Beryllium =9.25 gesetzt worden, bis im Jahre 1880 L. F. Nilson und O. Pettersson durch abermalige Analyse des Sulfates zu dem Wert 9.102 (O=16), oder 9.081 (O=15.96) gelangten. Es sind dieses Differenzen von fast 2 Prozent des Atomgewichtswertes, weshalb G. Krüss und H. Moraht bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Beryllium[2]) versuchten diese Differenz aufzuklären. Es zeigte sich, wie selbst die zur Darstellung reiner Beryllerde als beste bekannten Methoden, welche auch von Awdejew[3]), Weeren[4]) und Klatzo[5]) benützt wurden, zu einer Beryllerde führen, welche sich in konzentrierter Salzsäure bei Anwendung größerer Mengen von Erde mit hell grüngelber Farbe auflöste.

Diese Erscheinung mußte auffallen, da die Oxyde aller im periodischen System dem Beryllium benachbarten Elemente mit konzentrierter Salzsäure farblose Lösungen liefern. Es gelang Krüss und Moraht, aus alkalischen Beryllerdelösungen unter besonderen Versuchsbedingungen durch Schwefelammon einen Körper abzuscheiden, der ein schwarzes Sulfid und weißes Hydroxyd lieferte und dessen Natur zur Zeit noch nicht näher festgestellt werden konnte.

Das so gereinigte Beryllerdematerial lieferte mit konzentrierter Salzsäure absolut farblose Lösungen und bei den Äquivalentbestimmungen von Beryllium einen noch etwas niedrigeren Wert für dieses Element, als L. F. Nilsson und O. Pettersson gefunden haben; es wurde das Äquivalent =4.5134 ermittelt, woraus sich das Atomgewicht des zweiwertigen Berylliums =9.027 ergiebt.

Von den weiteren Untersuchungen über die Erden der zweiten Gruppe ist aus dem vergangenen Jahre zu erwähnen, daß Henri Moissan[6]) die Fluoride vom Calcium und Baryum in kleinen, durchsichtigen Krystallen durch Eingießen der Chloridlösungen in

1) Pogg. Ann. (1842) **56**, 106.
2) Lieb. Ann. (1891) **262**, 38—61.
3) Pogg. Ann. (1842) **56**, 104.
4) Pogg. Ann. (1854) **92**, 91; Lieb. Ann. **92**, 262; Journ. f. prakt. Chem. **62**, 301.
5) Dissert. d. med. Fakult. Dorpat 1868; Zeitschr. anal. Chem. **8**, 523.
6) Bull. soc. chim. (1891) [3] **5**, 152.

kochende, verdünnte Fluorkaliumlösung erhalten hat. Zur Darstellung von krystallisiertem Fluorcalcium benützt man eine Lösung von 1 Teil Fluorcalcium in 200 Teilen Wasser und Chlorcalciumlösung (1:10); zur Darstellung des entsprechenden Baryumfluorides nimmt man einprozentige, siedende Fluorkaliumlösung und eine Auflösung von 18 Grammen Chlorbaryum in 500 cc Wasser. Ferner ist auf eine Arbeit von R. Fresenius[1]) über die Trennung des Baryts vom Kalk aufmerksam zu machen; es ist dieses eine kritische Bearbeitung der Trennungsmethoden für Baryt und Kalk. Vornehmlich sind folgende Beobachtungen von Fresenius von Wichtigkeit: Fällt man Baryt in schwach essigsaurer Lösung mit Chromsäure, so wird Calciumchromat spurenweise mit niedergerissen; man löse deshalb das in dieser Weise erhaltene Baryumchromat in verdünnter Salpetersäure und fälle zum zweitenmale mit chromsaurem Ammonium unter Zusatz von Ammonacetat. Die in dieser Weise erhaltenen analytischen Resultate waren gute.

Ferner ist nach Fresenius zu beobachten, daß aus Baryum und Calcium haltenden Lösungen gefälltes Kieselfluorbaryum nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol noch etwas Kalk enthält. Man wasche deshalb mit Wasser, konzentriere die Waschwässer und versetze mit Alkohol; der entstehende geringe Niederschlag wird filtriert und zur Hauptmenge Kieselfluorbaryum gegeben und dieses in Baryumsulfat übergeführt. Auch kann man mit gutem Erfolg das Waschwasser von Kieselfluorbaryum direkt mit Schwefelsäure zur Gewinnung des Baryums versetzen.

Eine zusammenfassende Untersuchung über die zweite Hauptgruppe des natürlichen Systems hat Clemens Winkler[2]) ausgeführt, und zwar über die Reduzierbarkeit der entsprechenden Oxyde durch Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre und über die Bildung entsprechender Wasserstoffverbindungen. Winkler hatte zuvor schon das so merkwürdige Verhalten des Ceriums beobachtet[3]), sich im Zustande des Freiwerdens mit großer Lebhaftigkeit mit Wasserstoff zu verbinden, und untersuchte die Fähigkeit der Glieder der ersten, zweiten und dritten Gruppe auf ein gleiches Verhalten. Es hatte B. Brauner darauf hingewiesen, daß nach den Prinzipien des natürlichen Systems die Existenz eines Caesium-, Baryum-, Lanthan-Wasserstoffes wahrscheinlich erscheine. Während die Versuche zur Darstellung eines Cs_2H negative Resultate ergaben, gelang es, einen Baryumwasserstoff darzustellen, und es prüfte Winkler alle Glieder der zweiten Gruppe auf ein solches Verhalten; für die Fähigkeit dieser Elemente, Wasserstoffverbindungen zu bilden, lag

---

1) Zeitschr. anal. Chem. (1891) **30**, 18—23.
2) Ber. chem. Ges. (1891). **24**, 1969—1982.
3) Ber. chem. Ges. (1891), **24**, 873. Näheres s. u. beim Cerium.

bis dahin auch nicht die mindeste Andeutung vor. In der That gelang es, sämtliche hier in Betracht kommenden zweiwertigen Elemente wenigstens bis zu einem gewissen Grade mit Wasserstoff zu verbinden, wenn auch die Vereinigung meist nur sehr langsam und unauffällig erfolgte. Es wurde stets das betreffende Oxyd im Gemenge mit der zu seiner Reduktion erforderlichen Quantität Magnesiumpulver in einer sich selbstthätig ergänzenden Wasserstoffatmosphäre zum Glühen erhitzt. Hatte die Erhitzung einige Zeit angedauert und eine genügende Höhe erreicht, so bemerkte man, daß von dem mit dem Erhitzungsrohr in Verbindung stehenden Wasserstoffapparat Glasblasen durch die Waschflaschen in das Rohr zu treten begannen und die Wasserstoffabsorption bei Glühhitze eventuell einige Stunden andauerte. In dieser Weise konnten vom

vorhandenen	Beryllium	14.96%	in	Berylliumwasserstoff:		BeH
„	Magnesium	6.42%	„	Magnesium	„	: MgH
„	Calcium	61.52%	„	Calcium	„	: CaH
„	Strontium	94.91%	„	Strontium	„	: SrH
„	Baryum	94.66%	„	Baryum	„	: BaH

verwandelt werden.

Diese Hydride sind nach Cl. Winkler[1]) glanzlose, erdige Massen; dahingestellt bleibt es, ob den Wasserstoffverbindungen der zweiwertigen Elemente die allgemeine Formel $R''H$ oder $R_2''H_2$ oder $R_4''H_4$ zukommt, oder ob dieselbe einer noch weiteren Vervielfachung bedarf. Jedenfalls ist der Nachweis, daß solche Verbindungen existieren, in Bezug auf das Gesetz der Periodizität und für die Wertigkeitslehre von größtem Wert. Dieser Nachweis ist auch noch in anderer Richtung von Bedeutung und zwar für die Chemie der kosmischen Gebilde. Cl. Winkler sagt hierüber:

„Das Spektroskop giebt Kunde von der ganz hervorragenden Rolle, welche der Wasserstoff beim Weltenaufbau gespielt hat und noch spielt; es verrät uns aber auch das Vorhandensein gerade derjenigen Elemente in den mutmaßlich heißesten Fixsternen, von denen wir nunmehr wissen, daß sie in hoher Temperatur Wasserstoffverbindungen und zwar anscheinend sehr feuerbeständige Wasserstoffverbindungen zu bilden vermögen.

Auch in der, der spektroskopischen Untersuchung leichter zugänglichen Sonnenatmosphäre treten uns die gleichen Bestandteile entgegen. Wenn man in den Protuberanzen Gasausbrüche zu erblicken hat, die neben Wasserstoff Magnesium und Calcium, letzteres sogar vielleicht in überwiegender Menge, enthalten, so erscheint von jetzt ab die Annahme nicht mehr ungerechtfertigt, daß dieselben aus Calcium- und Magnesiumwasserstoff, wenn auch im Zustande der Dis-

1) l. c. 1980.

sociation, bestehen, die, wenn letzteres der Fall ist, in den verhältnismäßig kalten Höhen, zu denen sie emporgeschleudert werden, plötzlich Rückbildung erfahren, wodurch sich das unbegreiflich rasche Verschwinden dieser Gasmassen und vielleicht auch andere Erscheinungen auf der Sonnenoberfläche erklären lassen würden. Jedenfalls ist es ein Gewinn, dass man fortan mit bestimmten Wasserstoffverbindungen derjenigen Elemente rechnen darf, die, wie das Calcium und das Magnesium, vorwiegend in der Atmosphäre der Sonne und anderer Fixsterne auftreten.“

Die der zweiten Gruppe des Systems angehörenden Schwermetalle Zink, Cadmium und Quecksilber mußten bei diesen Untersuchungen von Winkler außer Betracht bleiben, da ihre Oxyde durch Magnesium mit explosionsartiger Geschwindigkeit reduziert werden. Es ist dieses erklärlich, da neben Zink, Cadmium, Quecksilber in der ersten Gruppe des Systems ein Teil der edlen Metalle steht, deren Oxyde den Sauerstoff noch weniger fest gebunden enthalten als diese Elemente.

Betreffs des metallischen Zinks liegt von J. M. Weeren[1]) eine interessante Untersuchung über den Grund der Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinks in Säuren vor. Die von De la Rive[2]) zuerst konstatierte Thatsache, daß chemisch reines Zink in verdünnter Schwefelsäure fast vollkommen unlöslich ist, ein unreines Metall sich jedoch leichter löst, wurde von der „Kontakttheorie“ stets als eine Folge des im unreinen Metall z. B. vom Zink zum Eisen, Platin laufenden elektrischen Stromes angesehen, der durch den elektrischen Gegensatz der beiden Metalle entstanden ist. Die Auflösung des Zinks muß nach dieser Anschauung unterbleiben, solange keine elektrische Differenz vorhanden ist.

Mit dieser Erklärung standen die Thatsachen in Widerspruch, daß reines Zink, wie auch andere chemisch reine Metalle von verdünnter kochender Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie von kalter Salpetersäure meistens ziemlich leicht gelöst werden. Weeren stellte nun die Behauptung auf, daß das chemisch reine Zink, sowie andere chemisch reine Metalle in Säuren deshalb unlöslich sind, beziehungsweise schwerlöslich sind, weil sie im Augenblick des Eintauchens in die Säure sofort von einer verdichteten Wasserstoff-Atmosphäre umgeben werden, die unter normalen Umständen ein weiteres Angreifen der Säure unmöglich macht. Dieser Autor versuchte durch physikalische, wie durch chemische Hilfsmittel eine eventuell verdichtete Hülle von Wasserstoff von unreinem, wie auch von reinem Zink zu entfernen und hierdurch allein das Metall in verdünnter Schwefelsäure löslich zu machen. Es gelang dieses sowohl auf physikalischem,

1) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 1785.
2) Pogg. Ann. (1830) **19**, 221.

wie auf chemischem Wege. Die erhaltenen Resultate sind von Weeren in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt: hierbei ist sowohl beim chemisch reinen, als auch beim unreinen Zink die bei 18° C. in verdünnter Schwefelsäure (1:20) gelöste Menge Zink als Einheit gewählt:

Art des Versuches	Chemisch reines Zink		Unreines Zink	
	gelöste Menge (in Gramm)	Verhältnis	gelöste Menge (in Gramm)	Verhältnis
Verdünnte Schwefelsäure allein . . .	0.0050	1	1.3422	1
Derselbe Versuch im Vacuum . . .	0.0331	6.6	1.2063	0.89
Derselbe Versuch bei 100° C. und Kochen der Säure	0.1221	24.4	5.9504	4.4
Derselbe Versuch bei 100° C. und verhindertem Kochen	0.0078	1.6	6.0177	4.5
Schwefelsäure + Chromsäure	0.8703	175.0	8.7053	6.5
Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxyd	1.5301	306.0	4.6599	3.5

Die mitgeteilten Resultate sprechen im allgemeinen sehr für die Richtigkeit der Weeren'schen Anschauung und gegen die Kontakttheorie.

Von Zink hat ferner K. Seubert[1]) die Bildung von basischen Zinksulfiten beschrieben, sowie P. Jannasch und Rob. Niederhofheim[2]) über eine Trennung des Zink vom Mangan berichtet. Zink und Mangan werden in kali-alkalische Doppelcyanürlösung gebracht und Mangan durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme ausgefällt.

Auch über die Trennung des Cadmiums von Mangan liegt eine Untersuchung vor. Edgar F. Smith berichtet[3]) im Verfolg früherer Untersuchungen, daß die elektrolytische Abscheidung von Metallen bei Gegenwart von Dinatriumphosphat und freier Phosphorsäure unter bestimmten Versuchsbedingungen auch anwendbar ist zur Trennung des Mangans vom Cadmium; Näheres ist aus dem Original zu ersehen. Ferner ist von B. Kouriloff[4]) eine Untersuchung über Cadmiumperoxyd ausgeführt worden. Die Existenz eines höheren Cadmiumoxydes war früher schon von Thénard, sowie von Hass beobachtet worden. Kouriloff erhielt es durch Eindampfen von Cadmiumhydroxyd mit verdünnten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd. Das Hydroxyd wird gelb und zeigt nach mehrmaliger

1) Arch. d. Pharm. **229**, 316—328.
2) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 3945.
3) Amer. chem. Journ. (1891) **13**, 206—209.
4) Ann. Chim. Phys. (1891) [6], **23**, 429—432.

gleicher Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd die Zusammensetzung $Cd_2.Cd(OH)_2$; die Struktur der Verbindung ist mikrokrystallin. In analoger Weise wurde weißes $ZnO_2.Zn(OH)_2$ dargestellt.

Eine verhältnismäßig große Anzahl von Untersuchungen liegt über das Quecksilber und seine Verbindungen vor. Zunächst ist eine Arbeit über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Quecksibers von E. Heilborn[1]), welche vor allem physikalisch-chemisches Interesse besitzt, kurz zu erwähnen. Die Beobachtungen hatten bisher unentschieden gelassen, ob die spezifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt. Heilborn sucht auf theoretischem Wege zu zeigen, wie die spezifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur abnimmt. Es wäre dieses ein analoger Fall zu der von G. Krüss und L. F. Nilson[2]) beobachteten auffälligen Erscheinung, daß die spezifische Wärme des Niobwasserstoffes mit steigender Temperatur abnimmt.

In bezug auf die Bestimmung des Quecksilbers sind vornehmlich wichtig diejenigen Arbeiten, durch welche eine Trennung dieses Metalles vom Kupfer, sowie die Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei, Wismuth, Antimon, Arsen als Amalgame auf elektrolytischem Wege ermöglicht wurden[3]). Ferner wiesen K. Polstorff und K. Bülow[4]), sowie L. L. de Koninck[5]) darauf hin, daß Quecksilbersulfid in Kaliumsulfid und Kaliumoxyd, beziehungsweise in konzentrierten Lösungen der einfachen Sulfide der Alkalien und Erdalkalien leicht löslich ist, während Ammonsulfid nicht ebenso wirkt. Polstorff und Bülow benutzen dieses, um Quecksilber mit Arsen und Antimon zusammen in sulfalkalische Lösung zu bringen. Man erwärme dieselbe mit Chlorammonium, und es fällt unter Bildung von Schwefelammon Quecksilbersulfid aus, während Arsen und Antimon als Sulfosalze in Lösung bleiben. Bei dieser Gelegenheit hat de Koninck gezeigt, wie eine Lösung von Quecksilbersulfid in Schwefelnatrium beim Verdunsten an der Luft krystallisierten Zinnober absetzt.

Von den Salzen des Quecksilbers sind vornehmlich die Verbindungen mit den Halogenen und mit Cyan, sowie Additionsprodukte und Doppelsalze dieser Verbindungen untersucht worden. G. André teilt mit[6]), wie man durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in siedender Chlorammoniumlösung und Erkaltenlassen dieser Auflösung

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, 85 (1891).
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 395 (1887).
3) Näheres hierüber siehe: Edgar F. Smith, Elektrolytische Trennung des Quecksilbers vom Kupfer. — Ber. chem. Gesellsch. (1891) **29**, 2936 und S. Vortmann: Elektrolytische Bestimmung von Metallen als Amalgame.
4) Arch. d. Pharm. (1891) **229**, 292.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. (1891), 51.
6) Compt. rend. (1891) **112**, 859.

eine krystallinische Ausscheidung von $HgCl_2 . 2 NH_3 + x H_2O$ erhält. Aus der Mutterlauge gewann André unter verschiedenen Versuchsbedingungen die Verbindungen:

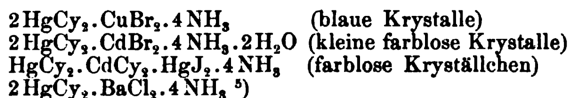

$HgCl_2 . 2 NH_3 + HgClNH_2$; $NH_2(Hg.O.Hg)Cl$; $HgCl_2 . 2 NH_3 . \frac{1}{2} H_2O$.

Nach Mitscherlich entsteht $HgCl_2 . 2 NH_3$, wenn man eine heiße Lösung von Salmiak und Ammoniak bis zur eintretenden Trübung mit Quecksilberchloridlösung versetzt; fügt man Sublimat im Überschuß hinzu, so entsteht nach André: $HgCl_2 . NH_3$. Derselbe Autor[1]) hat ferner die folgenden Doppelverbindungen dargestellt:


$4 ZnCl_2 . HgCl_2 . 10 NH_3 . 2 H_2O$ und $2 ZnCl_2 . HgCl_2 . 6 NH_3 . \frac{1}{2} H_2O$

durch Auflösen von Zinkoxyd in Chlorammonlösung und Sättigen mit Sublimat, beziehungsweise durch gleichzeitiges Auflösen von Quecksilberoxyd und Zinkoxyd in kochender Chlorammonlösung und Krystallisieren. Verbindungen von Anilin und Benzylamin mit Quecksilberchlorid wurden ebenfalls von G. André (l. c.) dargestellt.

Untersuchungen von Raoul Varet zeigen wie das Quecksilbercyanid gleiche Neigung wie die entsprechenden Halogenverbindungen besitzt, Doppelverbindungen zu liefern. So wurden im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Salzen des Lithiums, Cadmiums und Zinks von Varet dargestellt[2]): das Zinkdoppelsalz — $HgCy_2 . ZnCy_2 . HgBr_2 . 8 H_2O$ — es verhält sich wie ein Doppelsalz von $HgZnCy_4$ mit $HgBr_2$ —, sowie die Verbindung $HgCy_2 . ZnCy_2 . HgCl_2 . 7 H_2O$. Ferner erhielt R. Varet[3]) durch Einwirkung von Ammoniak auf einige Haloidverbindungen des Quecksilbers: $HgCy_2 . CdCy_2 . HgI_2 . 4 NH_3$ und $2 HgCy_2 . CdI_2 . 4 NH_3$. Wird über gepulvertes Quecksilbercyanid anfangs bei 100°, später bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit Ammoniak geleitet, so bildet sich farbloses, amorphes $HgCy_2 . 2 NH_3$. Schließlich wurden von Varet noch die Doppelverbindungen[4]):

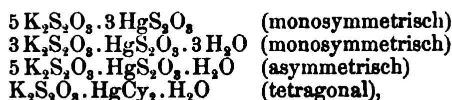

$2 HgCy_2 . CuBr_2 . 4 NH_3$ (blaue Krystalle)
$2 HgCy_2 . CdBr_2 . 4 NH_3 . 2 H_2O$ (kleine farblose Krystalle)
$HgCy_2 . CdCy_2 . HgJ_2 . 4 NH_3$ (farblose Kryställchen)
$2 HgCy_2 . BaCl_2 . 4 NH_3$ [5])

gewonnen.

Von den Salzen des Quecksilberoxydes mit anderen Säuren wurden noch die Thiosulfate, sowie die Arsenate und Phosphate untersucht. A. Fock und K. Klüss[6]) erhielten Kalium-Quecksilberthiosulfate von den Zusammensetzungen:

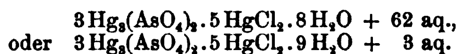
---

1) Compt. rend. (1891) **112**, 995—998.
2) Bull. soc. chim. (1891) [3] **5**, 8—13.
3) Compt. rend. (1891) **112**, 1312—1314.
4) Compt. rend. (1891) **112**, 535—536.
5) Compt. rend. (1891) **112**, 1312—1314.
6) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 1351.



$5\,K_2S_2O_8 . 3\,HgS_2O_8$ (monosymmetrisch)
$3\,K_2S_2O_8 . HgS_2O_8 . 3\,H_2O$ (monosymmetrisch)
$5\,K_2S_2O_8 . HgS_2O_8 . H_2O$ (asymmetrisch)
$K_2S_2O_8 . HgCy_2 . H_2O$ (tetragonal),

und Conrad Haak[1]) machte darauf aufmerksam, daß Mercurinitrat mit Dinatriumarsenat, oder mit Dinatriumphosphat: $Hg_3(AsO_4)_2$, beziehungsweise $Hg_3(PO_4)_2$ geben. Mercurichlorid und Dinatriumarsenat liefern nach Haak jedoch je nach den Versuchsbedingungen die Doppelverbindungen:



$3\,Hg_3(AsO_4)_2 . 5\,HgCl_2 . 8\,H_2O$ + 62 aq.,
oder $3\,Hg_3(AsO_4)_2 . 5\,HgCl_2 . 9\,H_2O$ + 3 aq.

Mercurichlorid und Dinatriumphosphat liefern als Endprodukt $HgCl_2 . 2\,HgO$.

Die Untersuchungen über Quecksilberverbindungen haben auch im vergangenen Jahre wieder gezeigt, wie mannigfaltig die Chemie derselben ist und wie sehr die Quecksilbersalze geneigt sind, Doppelverbindungen zu liefern.

Von der dritten Gruppe des Systemes haben die Glieder der Hauptgruppe, im besonderen das Bor einerseits, und die Elemente von seltenen Erden andererseits unser Interesse zu fesseln. Sabatier, Moissan und Besson haben unsere Kenntnisse über das Bor beträchtlich erweitert. So zeigte P. Sabatier[2]), daß Bormagnesium und Salzsäure ein Gemisch von Wasserstoff und Borwasserstoff liefern, letzteren nur in sehr geringer Menge; jedoch macht sich seine Gegenwart schon durch äußerst widerwärtigen Geruch bemerkbar. Der Borwasserstoff — BH_3 — brennt mit prachtvoll grüner Flamme und wird bei Rotglut, sowie durch den elektrischen Funken zerlegt.

Über die Darstellung und Eigenschaften von Bortrijodid berichtet Henri Moissan[3]): Bortrijodid wurde erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Bortrichlorid bei Rotglut, oder von Jod auf Bormetall. Die beste Darstellungsmethode jedoch ist, über trockenes amorphes Bor trockenen Wasserstoff zu leiten; das Bor wird hierbei im Glasrohr bis zum Zusammenschmelzen des Rohres erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Extraktion des freien Jods in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung mit Quecksilber geschüttelt und dann verdunstet. Man erhielt farblose Blätter von Bortrijodid, die am Licht zersetzlich sind — Schmelzpunkt 43°, Siedepunkt 210° —. Das Trijodid ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff,

1) Lieb. Ann. (1891) **262**, 181—195.
2) Compt. rend. (1891) **112**, 865.
3) Compt. rend. (1891) **112**, 707—720.

Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure und Jodwasserstoff. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Borbromid erhält man nach A. Besson gemischte Halogenverbindungen des Bors[1]). Es entstehen alle drei Jodbromverbindungen in geringen Mengen durch längere Einwirkung von Jodwasserstoff auf Borbromiddampf bei 300 — 400°. BBr_2J siedet bei ca. 150°, $BBrJ_2$ bei 180°; diese Verbindungen zersetzen sich schnell durch Licht und Luft unter Jodabscheidung und werden stürmisch durch Wasser zerlegt.

Besson zeigte ferner[2]), wie das Borbromid mit Phosphorwasserstoff sich verbindet. Das Borphosphorbromid — $BBr_3.PH_3$ — ist eine amorphe, farblose Substanz, die an der Luft raucht und sich leicht entzündet; sie wurde durch Sublimation im Wasserstoff-, oder im Kohlensäure-Strom bei 150° in kleinen Krystallen erhalten. Ebenso wurden Borphosphorjodide[3]) von Henri Moissan dargestellt, und es schloß sich hieran eine Untersuchung über Darstellung und Eigenschaften der Borphosphiden[4]) vom selben Autor an. Moissan stellt Borphosphorjodide durch Einwirkung von rotem oder gelbem Phosphor auf Bortrijodid dar. Löst man gelben Phosphor und Bortrijodid in trockenem Schwefelkohlenstoff, läßt sie in zugeschmolzenen Röhren stehen, so setzt sich ein dunkelrotes amorphes PBJ_2 ab. Dieses Phosphorborjodid schmilzt im Vakuum bei 190—200° und sublimiert schon bei 170—200° in schönen roten Krystallen. Der Körper ist durch Wasser sehr leicht zersetzbar und wird durch Wasserstoff bei 160° zu einem anderen Borphosphorjodid — PBJ — reduziert. PBJ verflüchtigt sich im Vakuum bei 210—250° und sublimiert in orangegelben Krystallen.

Erhitzt man Borphosphorjodid bei 450—500° im Wasserstoffstrom, so wird es zum Borphosphid P≡B reduziert; nimmt man die Reduktion bei 1000° vor, so bildet sich ein zweites Phosphid P_3B_5; auch kann man PB auf diesem Wege in P_3B_5 überführen. Letzteres ist ein verhältnismäßig beständiger Körper, während PB ein lockeres Pulver bildet, das leicht im Chlorgas sowie beim Erhitzen mit Kalium, Natrium, Magnesium u. s. w. verbrennt.

Über Borsulfid und Borselenid liegen Arbeiten von Paul Sabatier vor. Läßt man nach Sabatier[5]) bei Schmelztemperatur des Glases Schwefelwasserstoff auf metallisches Bor einwirken, so wird vom Gasstrom fein krystallisiertes, weißes Borsulfid fortgetragen, das sich in glänzenden Nadeln im Rohr absetzt. Das Sublimat ist reines B_2S_3, welches sich mit Wasser sehr heftig unter Entwickelung

1) Compt. rend. (1891) **112**, 1001—1003.
2) Compt. rend. (1891) **113**, 78—80.
3) Compt. rend. (1891) **113**, 624—627.
4) Compt. rend. (1891) **113**, 726.
5) Compt. rend. (1891) **112**, 862—864.

von Schwefelwasserstoff zersetzt. In vollkommen analoger Weise erhielt Sabatier[1]) das Borselenid B_2Se_3; dasselbe bildet eine gelblich graue, ungeschmolzene Masse und ist äußerst leicht durch Wasser unter Selenwasserstoffentwickelung zersetzbar.

Die Chemie der Bors ist im verflossenen Jahre also beträchtlich vervollständigt worden. Sehr zu wünschen bleibt noch die Ausarbeitung von bequemen und exakten Bestimmungsmethoden für Borsäure, deren Mangel sich besonders auch bei dem Studium der borsauren Salze der Metalle bemerkbar macht; es ist dieses wohl ein Hauptgrund dafür, daß — wie auch H. Le Chatelier nachweist[2]) — die Konstitution der meisten Borate schlecht bekannt ist.

Von Arbeiten über Aluminium ist nur eine kleine Untersuchung von K. Seubert und W. Pollard[3]) über Schmelzpunkt und Krystallform des Aluminiumchlorides zu erwähnen. Die Halogenverbindungen des Aluminiums zeigten in ihren Schmelzpunkten nach den bis dahin vorliegenden Bestimmungen eine Ausnahme von der Regel, nach welcher der Schmelzpunkt des Bromides zwischen jenen des Chlorides und Jodids liegt. Es waren gefunden für:

	Schmp.
Aluminiumchlorid . . .	190° (Friedel und Crafts)
Aluminiumbromid . .	90° (Weber) 93° (Deville und Troost)
Aluminiumjodid . . .	185° (Weber) 125° (Deville und Troost).

Seubert und Pollard stellten nach der von Nilson und Pettersson angegebenen Methode[4]) sorgfältigst das Chlorid dar und fanden den Schmelzpunkt fast identisch mit dem früher angegebenen Wert, nämlich = 193—194°. Es bleiben deshalb mit Interesse die in Aussicht gestellten Untersuchungen über das Aluminiumbromid und Jodid zu erwarten. Über die Thonerde und ihre Verbindungen liegen aus der letzteren Zeit keine größeren Untersuchungen vor.

Die Chemie der seltenen Erdmetalle gehört ohne Zweifel zu den am schwierigst zugänglichen Gebieten der anorganischen Chemie. Es haben ausgezeichnete Forscher — Berzelius, Mosander, Bunsen, Marignac, Rammelsberg, Cleve, Nilson, Pettersson, Brauner und Andere — umfangreiche Untersuchungen über die Metalle der Cerium- und Yttrium-Gruppe ausgeführt, und doch liegen über eine große Anzahl von seltenen Erden nur lückenhafte Mitteilungen vor. Die Oxyde des Terbiums, Thuliums, Holmiums sind

1) Compt. rend. (1891) **112**, 1000—1001.
2) Compt. rend. (1891) **113**, 1034—1036.
3) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 2875.
4) Zeitschr. f. phys. Chem. (1887) **1**, 459.

beispielsweise bis jetzt nur durch wenige Merkmale annähernd charakterisiert, und es ist fraglich, ob diese Erden überhaupt einheitliche Körper sind. Selbst das Erbium und Didym, deren Oxyde zu den eingehendst studierten Erden aus der Gruppe der Absorptionsspektra erzeugenden Erden gehören, sind noch keineswegs so sicher gekennzeichnet, daß sie in das natürliche System der Elemente eingereiht werden dürfen [1]). Wir wollen die Chemie der Erden aus der Cer- und Yttrium-Gruppe deshalb einstweilen in Summa im Anschluß an die Thonerde besprechen. Zugleich müssen wir uns vergegenwärtigen, daß die Beschäftigung mit diesem Gebiete der Chemie von vornherein nie eine schnelle und ausgiebige wissenschaftliche Beute verheißt; konnte doch trotz angestrengtester Arbeit Vieler der Schleier, welcher beispielsweise die wahre Natur des Erbiums und Didyms noch verhüllt, bis jetzt nur langsam und nur teilweise gelüftet werden.

Einige Beiträge in dieser Richtung wurden im vergangenen Jahre von G. Krüss [2]) geliefert. Es wurde versucht, ein Rohmaterial von seltenen Erden, so wie es direkt aus den Mineralien gewonnen wird, durch fraktioniertes Fällen der neutralen Nitratlösung mit sehr verdünntem Ammoniak möglichst weit zu zerlegen. Das Fraktionieren mit Ammoniak zeigte vor dem partiellen Zersetzen der Nitrate durch Erhitzen den Vorteil, daß es in den erhaltenen Niederschlägen die einzelnen Erden richtiger in der Reihenfolge ihrer Basizität lieferte. Denn es ist beim fraktionierten Zersetzen von Erdnitraten, auch wenn man diese Operation in Bädern von bestimmter Temperatur vornimmt, schwer, größere Mengen der zu breiförmigen Massen geschmolzenen Nitrate in ihren einzelnen Teilen stets auf gleichmäßiger Temperatur zu erhalten. Wohl aber kann man verdünnte Erdnitratlösung mit sehr verdünntem Ammoniak schnell und vollständig mischen, bevor eine Fällung entsteht; erst nach einiger Zeit tritt dann Trübung und Ausscheidung von Hydroxyd ein. In dieser Weise konnten verhältnismäßig leicht Erbium- und Didym-Materialien beschafft werden.

Ferner wurden von Krüss Versuche gemacht, alkoholische Auflösungen neutraler Erdsalze mit alkoholischen Lösungen substituierter Ammoniake zu fällen, und es zeigte sich besonders Anilin geeignet als zartes Trennungsmittel für die Erden so sehr ähnlicher Basizität. Zugleich wurde das Verhalten der Erden gegen Kaliumoxalat von K. Bröckelmann und G. Krüss [3]), sowie das Verhalten neutraler Nitratlösungen seltener Erden gegen Alkohol von K. Bröckelmann [4]) eingehend studiert. Hierher gehören auch die Studien von A. Betten-

1) Dieses geschieht in manchen auch kleineren Lehrbüchern der anorganischen Chemie und erweckt hierdurch beim Studierenden falsche Vorstellungen vom wirklichen Thatbestand.
2) Lieb. Ann. (1891) **265**, 1.
3) Lieb. Ann. (1891) **265**, 21.
4) Lieb. Ann. (1891) **265**, 24.

dorf[1]) über die Erden der Cerium- und Yttrium-Gruppe, und es untersuchte Bettendorf im besonderen die Eigenschaften des Samariums. Dieser Autor fand das Atomgewicht des Samariums zu $\overset{II}{R} = 100.06$, bezw. $\overset{III}{R} = 150.09$.

In bezug auf Didym wurden genaue Zeichnungen der Emissionsspektren des Neodidym- und Praseodidymoxydes von Ludwig Haitinger geliefert[2]), sowie von C. H. Thompson[3]) eine kleinere Untersuchung über Didym verschiedenen Ursprungs ausgeführt. Es hatten Krüss und Nilson[4]), sowie Kiesewetter und Krüss[5]) gezeigt, wie die Natur in diesem und jenem Minerale, an diesem oder jenem Fundort, die einen oder anderen Bestandteile der Absorptionsspektra erzeugenden Erden insgesamt, oder nur teilweise abgelagert hat. So wurden auch die relativen Intensitäten der Absorptionsstreifen in den Spektren von Didymmaterialien verschiedenen Ursprungs verschieden gefunden. C. M. Thompson gelang dieses nicht; der andere Ausfall seiner Versuche ist wohl dadurch veranlaßt, daß Thompson die Spektren der Didymmaterialien nicht so untersuchte, wie sie in Summa im Minerale vorkommen, sondern erst, nachdem schon verschiedene Operationen mit denselben ausgeführt waren.

Zur Chemie der seltenen Erden wurden ferner wichtige Beiträge geliefert von Cl. Winkler[6]), sowie von B. Brauner[7]). Winkler zeigte durch sehr schöne Experimente, wie das Cerium auffallenderweise im stande ist, sich im Zustande des Freiwerdens mit großer Lebhaftigkeit mit Wasserstoff zu verbinden. Es schließt sich hierin an das gleiche Verhalten der Elemente der vierten Gruppe an, und da auch Lanthan eine Wasserstoffverbindung liefert, so stellte Winkler das Lanthan wie das Cer anfänglich zu den vierwertigen Elementen. Nachdem Winkler die unerwartete Thatsache, daß auch zwei- und dreiwertige Elemente Wasserstoffverbindungen liefern[8]), durch Versuche belegen konnte, war kein zwingender Grund mehr vorhanden, im besonderen das Lanthan zu den vierwertigen Grundstoffen zu zählen. Es hat deshalb die Ansicht Brauners[9]), daß dem Lanthan ein Atomgewicht von $\overset{III}{R} = 138$ zukommt, zur Zeit die größte Wahrscheinlichkeit.

---

1) Lieb. Ann. (1891) **263**, 164.
2) Monatshefte f. Chemie (1891) **12**, 362—367.
3) Chem. News (1891) **64**, 167.
4) Ber. d. chem. Ges. (1887) **20**, 2140.
5) Ber. d. chem. Ges. (1888) **21**, 2310.
6) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 873 und 1966.
7) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 1328.
8) Siehe oben bei Besprechung der 2. Gruppe des Systems. Ferner gelang es Winkler, auch d. Yttrium teilweise mit Wasserstoff zu verbinden. (Ber. chem. Ges. [1891] **24**, 1982.)
9) l. c.

Von den Untersuchungen aus dem Gebiete der dritten Nebengruppe — Gallium, Indium, Thallium — ist vornehmlich nur eine Arbeit von C. Lepièrre und M. Lachand[1]) zu erwähnen. Dieselben stellten ein Thalliumsulfat — Tl_2SO_4 — dar, das isomorph mit dem orthorhombischen K_2SO_4 ist, indem sie amorphes, citronengelbes Tl_2SO_4 in Kalilauge (ca. 3,5 gr. KOH per Liter) in der Wärme auflösten und unter Erkalten krystallisieren ließen. Auch hierdurch ist wiederum die Berechtigung des Beinamens des Thalliums — Chamäleon der Alkalimetalle — gezeigt.

Schmilzt man Tl_2SO_4 mit Ätzkali, so erhält man hexagonale Blättchen von Tl_2O_3.

Da die Chemie der Kohlenstoffverbindungen ein eigenes Wissensgebiet umfaßt und an anderer Stelle abgehandelt wird, so beginnen wir unsere Umschau über die Fortschritte der Chemie der vierwertigen Grundstoffe mit der Besprechung der über das Silicium und seine Verbindungen ausgeführten Untersuchungen.

Was das metallische Silicium selbst anbetrifft, so zeigte H. N. Warren[2]) die kräftig reduzierende Wirkung dieses Elementes, indem Silicium in der Graphitmodifikation Metalloxyde, wie Bleioxyd, Silberoxyd u. s. w., in der Hitze reduziert.

In analytischer Richtung ist auf eine Untersuchung von Paul Jannasch[3]) über eine neue Methode zur Aufschließung der Silikate hinzuweisen, sowie bemerkenswert, wie man nach Leclerc[4]) bei Anwesenheit von Eisen die Bestimmung der Kieselsäure am vorteilhaftesten vornimmt. Scheidet man Kieselsäure bei Gegenwart von Eisen ab, so wird bekanntlich beim Eindampfen zur Trockene das vorhandene Eisenchlorid zum Teil zersetzt, und es verunreinigt dann Eisenoxyd die abgeschiedene Kieselsäure. Um dieses zu vermeiden, setze man nach Leclerc Chlorkalium vor dem Eindampfen (Methode von Schlösing) hinzu; Kaliumeisenchlorid ist beim Eindampfen verhältnismäßig beständig und zersetzt sich nicht.

Vor allem fesselte das Verhalten des Siliciums zu den Halogenen das Interesse verschiedener Autoren; es liegen hier ganz ähnliche Untersuchungen vor, wie wir sie beim Bor oben betrachtet haben.

Krystallisiertes Siliciummetall und trockener Bromwasserstoff liefern nach A. Besson[5]) ein Reaktionsprodukt, welches vornehmlich Siliciumbromid und zugleich bis zu 5 Prozent Siliciumbromoform — $SiHBr_3$ — vom Siedepunkte 109—111° bei der fraktionierten

---

1) Compt. rend. (1891) **113**, 196—198.
2) Chem. News. (1891) **64**, 75.
3) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 273.
4) Compt. rend. (1891) **112**, 1132.
5) Compt. rend. (1891) **112**, 530—532.

Destillation liefert. Das Siliciumbromoform raucht stark und entzündet sich an der Luft, konnte ferner bei — 60° nicht zum Erstarren gebracht werden. Phosphorwasserstoff liefert mit $SiHCl_3$ wie auch mit $SiHBr_3$ unbeständige Verbindungen.

Ferner untersuchte Besson [1]) die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chlorsilicium und fand, daß Dämpfe von HJ und $SiCl_4$ durch eine Glasröhre bei Rotglut geleitet ein Destillat liefern, das nach dem Ausschütteln des freien Jods mit Quecksilber enthielt:

1. $SiCl_3J$ [2]), Siedepunkt: 113—114°, raucht an der Luft und wird durch Wasser zersetzt. $SiCl_3J$ liefert mit Ammoniak die feste Verbindung: $2SiCl_3J.11NH_3$.

2. $SiCl_2J_2$, Siedepunkt 172°, entsteht außerdem auch beim Erhitzen von $SiClJ_3$ und HJ auf 250°, liefert mit Ammoniak die amorphe Verbindung: $SiCl_2J_2.5NH_3$.

3. $SiClJ_3$, Siedepunkt ungefähr 220°, erstarrt beim Erkalten, raucht an der Luft und zersetzt sich schnell unter Rotfärbung, weshalb die Zusammensetzung nicht ganz sicher festgestellt werden konnte.

Eine bequemere Methode zur Darstellung dieser Siliciumchlorojodide teilte Besson etwas später mit [3]). Dieselbe besteht darin, daß man Chlorjod über fast rotglühendes, krystallisiertes Silicium leitet. $SiClJ_3$ siedet entgegen der zuerst gemachten Angabe bei 234—237°, schmilzt gegen +2° und konnte bei niederer Temperatur zum krystallinischen Erstarren gebracht werden. In analoger Weise, wie zuerst die Chlorojodide dargestellt wurden, erhielt A. Besson durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chlorsilicium [4]) bei Rotglut alle drei möglichen Chlorobromide des Siliciums: $SiBrCl_3$ (Siedepunkt 80°), $SiCl_2Br_2$ (Siedepunkt 103—105°), $SiBr_3Cl$ (Siedepunkt 126—128°).

Letzteres schmilzt bei 38°. $SiBrCl_3$ und $SiBr_2Cl_2$ erstarren selbst bei —60° noch nicht. Diese Doppelhalogenverbindungen addieren sich wie die Chlorjodide des Siliciums mit Ammoniak zu amorphen Körpern: $2SiBrCl_3.11NH_3$, $SiBr_2Cl_2.5NH_3$ und $SiBr_3Cl.11NH_3$, die alle durch Wasser zersetzbar sind. Auch eine nähere Kenntnis der Bromjodide des Siliciums verdanken wir A. Besson [5]), welcher zunächst $SiJBr_3$ durch Einwirkung von Jod auf Siliciumbromoform bei 200—250° darstellte. Leitet man Bromjodid bei Rotglut über krystallisiertes Silicium, so entstehen nach Besson alle drei Bromojodide:

---

1) Compt. rend. (1891) **112**, 611—614.

2) Dieser Körper entsteht auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Siliciumchloroform bei 200—250°.

3) Compt. rend. (1891) **112**, 1314—1316.

4) Compt. rend. (1891) **112**, 788—791.

5) Compt. rend. (1891) **112**, 1447—1449.

$SiBr_3J$ — Siedepunkt: 192° — Schmelzpunkt: 14°
$SiBr_2J_2$ — Siedepunkt: 230—231° — Schmelzpunkt: 38°
$SiBrJ_3$ — Siedepunkt: ca. 255° — Schmelzpunkt: 53°

Die Siliciumbromojodide sind naturgemäß leicht zersetzbare Verbindungen, dieselben liefern mit Ammoniak weiße, durch Wasser zerlegbare Additionsprodukte. —. An diese Untersuchungen über die gemischten Halogenide des Siliciums schließt sich eine Arbeit ebenfalls von A. Besson über ein Siliciumchlorosulfid [1]) an. Chlorschwefel wirkt bei heller Rotglut auf metallisches Silicium ein und liefert ein Destillat, aus dem sich durch fraktionierte Destillation ein bei 185° siedendes $SiCl_2S$ gewinnen läßt. Das Siliciumchlorosulfid kann man durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und Sublimation bei 100° in trockener Luft in reinen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 74° erhalten. Dieser Körper entsteht auch aus Siliciumsulfid und Chlor bei Hellrotglut und ist sehr leicht durch Wasser in $Si(OH)_4$, HCl und H_2S zersetzlich.

Außer einer Untersuchung von H. N. Stokes [2]) über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Kieselsäureäther und deren Chlorderivate ist in bezug auf das Silicium schließlich noch eine kleine Arbeit von Paul Sabatier [3]) zu erwähnen, in welcher die Darstellung des Selensiliciums beschrieben ist. Sabatier erhielt diese Verbindung durch Überleiten von Selenwasserstoff bei Rotglut über krystallisiertes Silicium; dieselbe bildet eine metallähnliche Masse, welche mit Wasser unter Ausscheidung von Kieselsäure Selenwasserstoff entwickelt. Ihre Formel ist $SiSe_2$.

Über die anderen Glieder der vierten Hauptgruppe — Titan, Zirkon und Thorium — liegen nur wenige Arbeiten vor. Erwähnt sei, daß L. Ouvrard [4]) die Zirkonate der Alkalien und Erdalkalien genauer untersuchte und durch Zusammenschmelzen der Alkali-, beziehungsweise Erdalkalichloride mit Zirkon, oder Zirkonerde die krystallisierenden Salze: $Li_2O . ZrO_2$, $CaO . ZrO_2$, $SrO . ZrO_2$ und $BaO . ZrO_2$ darstellte. $CaO . ZrO_2$ und ein erhaltenes $CaO . ZrO_2 . SiO_2$ zeigten sich isomorph mit den entsprechenden Zinn- und Titanverbindungen.

Sehr bemerkenswert ist, daß durch die Fortsetzung der schon oben erwähnten interessanten Versuche von Clemens Winkler [5]) über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium der Nachweis geliefert wurde, daß gleich Kohlenstoff und Silicium, deren Wasserstoffverbindungen bekannt sind, auch fast alle anderen, der Hauptgruppe der vierwertigen Elemente angehörenden Glieder Wasser-

1) Compt. rend. (1891) **113**, 1040—1041.
2) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 933.
3) Compt. rend. (1891) **113**, 132—133.
4) Compt. rend. (1891) **112**, 1444—1446.
5) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 873.

stoffverbindungen zu bilden vermögen. Beim Titan ist diese Fähigkeit allerdings noch nicht sicher konstatiert worden, dagegen zeigen nach Cl. Winkler[1]) Zirkonium, Thorium und auch, wie schon oben erwähnt, Cerium das überraschende Verhalten sich im Reduktionsmomente[2]) bei hoher Temperatur direkt und mit größter Begierde mit Wasserstoff zu vereinigen. Nimmt man die Reduktion des Zirkoniumoxydes durch Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre vor, so wird der Wasserstoff im Augenblick der Reaktion mit Lebhaftigkeit absorbiert, unter Bildung von schwarzem, durch Säuren nicht angreifbarem Zirkoniumwasserstoff —ZrH_2. Derselbe verbrennt im Sauerstoffstrom mit prächtig grün gefärbter Flamme. In gleicher Weise wurde die Existenz eines Thoriumwasserstoffes ThH_2 festgestellt.

Auch die Oxyde der metallischen, zur vierten Gruppe gehörenden Elemente, Germanium, Zinn, Blei, wurden von Winkler auf ihre Reduzierbarkeit durch Magnesium geprüft; es zeigte sich, daß auch bei dieser Nebengruppe, wie zu erwarten, die Elemente mit wachsendem Atomgewicht leichter und leichter den Sauerstoff ihrer Oxyde an Magnesium abgeben, ja, daß die Reduktion sämtlicher Oxyde des Bleis durch Magnesium schon bei mäßigem Erhitzen mit gefahrvoller Heftigkeit eintritt.

Über die Chemie des Germaniums, Zinns und Bleis liegen sonst nur wenige neuere Untersuchungen vor. Zu erwähnen ist, daß Letteur[3]) Bromostannate, Doppelsalze von $SnBr_4$ mit löslichen Bromiden von der Zusammensetzung wie beispielsweise $SnBr_4(NH_4Br)_2$, $SnBr_4 . 2NaBr . 6H_2O$, $SnBr_4 . 2LiBr . 6H_2O$, $SnBr_4 . MgBr_2 . 10H_2O$ in gelben Krystallen erhielt. Ferner stellte C. Luedeking[4]) das Bleioxydhydrat $2PbO . H_2O$ in schön krystallisierter Form dar, indem er Bleiglätte mit konzentrierter Kalilauge einige Zeit kochte und zunächst wasserfreies PbO auskrystallisieren ließ. Läßt man dann die erkaltete Lösung an der Luft sich allmählich mit Kohlensäure sättigen, so krystallisiert unter Bildung von Kaliumkarbonat im Verlauf von einigen Wochen das wasserhaltige Oxyd $2PbO . H_2O$ in farblosen, prachtvoll entwickelten Krystallen aus; dieselben sind stark lichtbrechend und besitzen einen hohen Glanz[5]).

1) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 898.
2) Einwirkung von Magnesium auf die Oxyde innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre.
3) Compt. rend. (1891) **113**, 540—542.
4) Amer. Chem. Journ. (1891) **13**, 120—121.
5) Diese Verbindung ist früher schon von Schaffner (Lieb. Ann. **51**, 175) durch Fällen von Bleiacetat mit Kali, jedoch in wenig schöner Form, erhalten worden.

Die Besprechung der Gruppe der fünfwertigen Grundstoffe müssen wir mit den so wichtigen Arbeiten von Th. Curtius über die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Salze beginnen. Es ist Th. Curtius und R. Radenhausen[1]) gelungen, die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H in reinem Zustand darzustellen; sie gewannen diese Substanz durch Fraktionieren der wässerigen Säure, indem die ersten Anteile derselben gesondert aufgefangen und von neuem fraktioniert wurden. Die wasserfreie Säure besitzt im höchsten Grade explosive Eigenschaften, so daß es zur Zeit nur möglich war, die vornehmlichsten Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers festzustellen. Curtius und Radenhausen berichten hierüber[2]): Azoimid (Stickstoffwasserstoffsäure) N_3H ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei $+37^0$ unzersetzt siedet. Es ist mit Wasser und Alkohol mischbar und besitzt einen unerträglichen Geruch. Durch Berühren mit einem heißen Körper, unter Umständen aber schon bei Zimmertemperatur ohne jede wahrnehmbare Veranlassung, explodiert Azoimid mit beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung. Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen zeigten, daß die Säure etwas stärker als Eisessig ist. Die freie Stickstoffwasserstoffsäure explodiert auch beim Einführen in die Barometerleere bei gewöhnlicher Temperatur. Curtius berichtet, daß „die Explosion von 0,05 Gr. genügte, um den Apparat zu Staub zu zerschmettern und das Quecksilber in äußerst feiner Vertheilung bis an die entferntesten Stellen eines großen Zimmers zu verbreiten“. Die Autoren raten deshalb auf das dringendste davon ab, weitere Versuche mit der wasserfreien Säure zu machen. Wohl aber läßt sich mit der wässerigen Lösung der Säure und ihren Salzen besser arbeiten, und wir verdanken Th. Curtius[3]) weitere Aufschlüsse in dieser Richtung. Es gelang, Verbindungen des Azoimids darzustellen, deren Handhabung ungefährlicherer Natur ist; hierzu gehören das Ammoniumsalz und die Diammoniumsalze des Stickstoffwasserstoffs, sowie die Salze mit den Alkalimetallen und Metallen der alkalischen Erden. Auch wurden Silber, Quecksilber- und Blei-Salze dieser Säure dargestellt; wir wollen bei der großen Wichtigkeit dieser anorganischen Verbindungen die Darstellung und Eigenschaften derselben eingehender betrachten.

Stickstoffnatrium wird erhalten, indem man Benzoylazoimid[4]) in dem gleichen Gewichte absoluten Alkohol löst und ein Atom

---

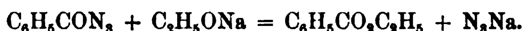
1) Journ. prakt. Chem. (1891) **43**, 207. — Über eine bequeme Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure siehe auch den Abschnitt „Organische Chemie“.

2) l. c.

3) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 3341.

4) Über die Darstellung dieses Körpers, sowie andere Derivate des Azoimides mit organischen Resten siehe näheres im Kapitel über „Organische Chemie“ in diesem Jahrbuch.

Natriummetall, in wenig absolutem Alkohol aufgelöst, hinzufügt. Das Gemisch wird einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert; es bildet sich Benzoëäther und Stickstoffnatrium:



$$C_6H_5CON_3 + C_2H_5ONa = C_6H_5CO_2C_2H_5 + N_3Na.$$

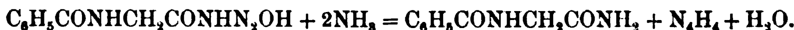
Ein Teil des Stickstoffnatriums krystallisiert aus der erkaltenden Lösung aus, während weiteres Natriumsalz auf Zusatz von Äther ausgefällt wird. Das Stickstoffnatrium wurde auch durch Neutralisieren der freien Säure mit Natronlauge, oder durch Zusatz von Natronhydrat zum Ammoniumsalz und Eindampfen der Lösungen dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich, in Äther wie in Alkohol unlöslich, besitzt schwach alkalische Reaktion und schmeckt sehr salzig. Durch Schlag kann es nicht zur Explosion gebracht werden, jedoch durch starkes Erhitzen, wobei es unter schwacher Detonation mit glänzend gelbem Lichte verbrennt.

Stickstoffsilber, das auch schon im Jahre 1890 dargestellt wurde,[1] zeigte bei gefahrvoller Analyse in der That die Zusammensetzung N_3Ag. Es ist in Ammoniak löslich und krystallisiert beim Verdunsten aus dieser Lösung in centimeterlangen, fast farblosen, furchtbar explosiven Nadeln.

Stickstoffquecksilberoxydul — Stickstoffcalomel. Man fällt Stickstoffwasserstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und erhält N_3Hg nach dem Auswaschen in mikrokrystallinen, anisotropen Nädelchen, welche sich am Lichte gelb färben, verhältnismäßig haltbar und weniger explosiv sind. Stickstoffcalomel bildet, mit Ammoniakwasser übergossen, eine schwarze unlösliche Verbindung.

Stickstoffblei fällt auf Zusatz von Bleiacetat aus der Natriumsalzlösung aus; dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich und in kochendem Wasser auch nur sehr schwer löslich. Doch kann das Stickstoffblei aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden, wobei es sich in centimeterlangen, glänzenden, farblosen Nadeln ausscheidet, welche denjenigen des Chlorbleies täuschend ähnlich sind. Schon bei gelindem Erwärmen explodieren sie mit furchtbarer Gewalt.

Stickstoffammonium $N_3{-}NH_4{=}N_4H_4$ wird erhalten durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Diazohippuramid mit Ammoniak. Man läßt die Flüssigkeit hierauf stehen, kocht am Rückflußkühler, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und läßt erkalten. Ein Teil der Verbindung scheidet sich sofort ab, aus dem alkoholischen Filtrat fällt Äther reines Stickstoffammonium, das sich gebildet hat nach der Gleichung:



$$C_6H_5CONHCH_2CONHN_2OH + 2NH_3 = C_6H_5CONHCH_2CONH_2 + N_4H_4 + H_2O.$$

1) Ber. d. chem. Ges. (1890) **23**, 3023.

Stickstoffammonium wird durch Äther aus alkoholischer Lösung als schneeweißes Pulver, welches aus winzigen, anisotropen Nadeln besteht, gefällt; aus alkoholischer Lösung scheidet es sich in derben, farblosen großen Blättern aus, welche aus treppenförmig gruppierten Krystallindividuen bestehen und dem Chlorammonium täuschend ähnlich sehen; Krystallform regulär. Stickstoffammonium reagiert schwach alkalisch, ist nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und 80°/₀ Weingeist, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und in Benzol. Die Substanz ist ungemein flüchtig und verschwindet schon beim Liegen an der Luft allmählich vollständig. Durch gelindes Erwärmen im Rohr auf 100° kann es in kleinen, blitzenden Prismen sublimiert werden; bei schnellem Erhitzen explodiert es äußerst heftig. Übergießt man Stickstoffammonium mit einem Molekül Hydrazinhydrat und dunstet ein, so entsteht:

Stickstoffdiammonium oder Diammoniummonazid — $N_3H-NH_2-NH_2=N_5H_5$. Diese Verbindung wurde auch erhalten, als man sehr konzentrierte wässerige Stickstoffwasserstoffsäure mit Hydrazinhydrat so lange versetzte, bis Lackmus stark gebläut wurde; die Lösung überließ man dann der Krystallisation über Kali und Schwefelsäure. Die Substanz krystallisiert in zollgroßen, derben, glasglänzenden, anisotropen Prismen, welche gegen 50° schmelzen, an der Luft leicht zerfließen und sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter mit Wasser- oder Alkoholdämpfen vollständig verflüchtigen. In siedendem Alkohol ist Stickstoffdiammonium schwer löslich und krystallisiert daraus in glänzenden Blättern. Mit einer Flamme entzündet, brennen die Krystalle mit rauchender, wenig gelb gefärbter Flamme ruhig ab. Durch schnelles Erhitzen an der Luft, oder durch Berühren mit einem weißglühenden Draht, oder durch Entzündung mit detonierenden Stickstoffmetallen, oder Knallsalzen tritt furchtbare Explosion ein; auch im feuchten, zerflossenen Zustande bleiben diese explosiven Eigenschaften wesentlich erhalten.

Obige, zum Teil mit großer Gefahr verbundenen Untersuchungen von Theodor Curtius werfen plötzlich helles Licht auf ein bisher im Schatten daliegendes Gebiet.

Vom Stickstoff haben wir ferner auf eine jodometrische Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten von G. Mc. Gowan,[1]) welche eine Umänderung und Verbesserung der Methode von de Koninck und Nihoul ist, sowie auf zwei kleinere Arbeiten über die Dampfdichte, beziehungsweise die Dissociation des Chlorammoniums hinzuweisen. Während man bei der Verdampfung von Chlorammonium unter gewöhnlichen Versuchsverhältnissen infolge der Dissoziation zu NH_3 und HCl bekanntlich nur annähernd die halbe Dampfdichte, als für NH_4Cl berechnet ist, findet, gelang es Neu-

1) Chem. Soc. (1891) I, 530—536.

berg[1]) nach der Methode von G. Lunge und O. Neuberg[2]) im Ammoniakgas bei 60 mm Druck und bei einer Temperatur von 254° (Diphenylamindampf) die Dampfdichte = 1.68 und 1.71 zu finden; für NH_4Cl ist eine Dampfdichte von 1.85 berechnet. Unter diesen Umständen ist es also gelungen, Chlorammonium fast ohne Dissociation zu verdampfen. Den klassischen Vorlesungsversuch zum Nachweis der Dissociation des Salmiaks führt man besser und bequemer, als nach den Vorschriften von Pebal und anderen, in sehr einfacher Weise nach R. Blochmann[3]) wie folgt aus. Ein unten zugeschmolzenes Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas (12—15 cm lang, 8—9 mm innerer Weite) wird senkrecht an einer Stativklammer befestigt; um die Hitze beim Erwärmen des Röhrchens vom oberen Teile möglichst fernzuhalten, schiebt man ein durchlochtes Drahtnetz von unten auf das Röhrchen bis unter die Klammer. Man bringt dann eine Messerspitze voll Salmiak in das Röhrchen und erhitzt mit der vollen Flamme eines Bunsen-Brenners, so daß die Spitze der Flamme den Boden des Röhrchens berührt. Legt man dann auf das Röhrchen feuchtes, rotes Lackmuspapier, so entsteht auf demselben bald ein blauer Fleck; diese Manipulation kann man zwei- bis dreimal wiederholen. Entsteht kein blauer Fleck mehr, so legt man in derselben Weise blaues Lackmuspapier auf, das sich dann durch die schwerer bewegliche, erst jetzt an die Mündung des Rohres gelangende Salzsäure rötet.

So erfrischend das Studium der Stickstoffverbindungen ist, so unerquicklich ist im allgemeinen das Studium der anderen Elemente der fünften Hauptgruppe, dasjenige des Vanadins, Niobs und Tantals. Am leichtesten dem Studium zugänglich ist immerhin noch das Vanadin, während es außerordentlich schwer ist, weiter in die Chemie des Niobs und Tantals einzudringen. Über letztere Elemente liegen denn auch aus dem vergangenen Jahre keine Untersuchungen vor und in bezug auf das Vanadin haben wir nur über einige Arbeiten von L. L'Hôte, sowie von C. Friedheim zu berichten.

L. L'Hôte[4]) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Vanadylchlorid: Zur Gewinnung von Vanadin aus Vanadinit glühe man das feingepulverte und mit Kienruß gemischte Mineral bei Rotglut, um Arsen und Zink zu verflüchtigen. Dann wird die kohlige Masse in Glasröhren gefüllt, diese mit Salzsäure angefüllt und im Ölbade langsam angewärmt. Vanadylchlorid geht zwischen 210 und 300° über und wird kondensiert in U-förmigen Röhren, die in Kältemischungen stehen. Das so gewonnene Vanadylchlorid ist goldgelb, siedet bei 126.5°, besitzt bei 18° das spezifische Gewicht 1.854.

1) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 2543.
2) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 729.
3) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 2765.
4) Ann. Chim. Phys. (1891) [6] **22**, 407—409.

In dieser Weise kann man nach L'Hôte[1]) das Vanadin auch quantitativ bestimmen, nachdem das Arsen zuvor durch Glühen entfernt ist. Man erhitze im Chlorstrom auf 300°; das Vanadin wird in mit Wasser gefüllten Kugelvorlagen aufgefangen; bei einem Gehalt an Vanadin färbt sich das Wasser rot. Die Lösungen werden dann nach Reduktion mit Zink und Säure mittels Permanganat in bekannter Weise titriert.

Die Untersuchungen von C. Friedheim[2]), welche auch die Kenntnis des Vanadins erweitern, beschäftigten sich im allgemeinen mit dem so schwierigen Kapitel der komplexen Säuren. Nachdem Friedheim im Anschluß an frühere Untersuchungen[3]) über diese Säuren jetzt auch die sogenannten molybdänvanadinsauren Salze eingehender untersucht hat, gelangt er dazu die komplexen Säuren in drei Klassen einzuteilen.

In eine Kategorie — hier sind die freien Doppelsäuren unbekannt — gehören die wolfram- und molybdänvanadinsauren Salze und die sogenannten Purpureophosphorvanadate; sie sind als Doppelsalze aufzufassen. In eine zweite Klasse gehören Phosphor- und Arsen-Vanadinsäuren und die sich von diesen Säuren ableitenden Körper. Sie sind sämtlich als Salze der Phosphorsäure, beziehungsweise Arsensäure, in welcher das Vanadinpentoxyd nicht mehr als Säure sondern als Base fungiert, aufzufassen.

Die dritte Klasse von komplexen Säuren enthält „Salze", in denen die Molekülzahlen beider Säuren in sehr ungleichem Verhältnis zu einander stehen. Hierher gehören z. B. die Kieselwolframiate Marignacs, die Arsenmolybdate, ferner Phosphorwolframiate und -molybdate, von denen als bekannteste Verbindung das für die Bestimmung der Phosphorsäure so wichtige Ammoniumphosphormolybdat $3(HN_4)_2O.P_2O_5.24MoO_3$ zu nennen ist. Das Gebiet der komplexen anorganischen Säuren behandelte im vergangenen Jahre außerdem noch eine Abhandlung von F. Kehrmann und M. Freinkel[4]).

Während die Glieder der Natriumreihe aus den ersten vier Gruppen des Systems ihrem Verhalten nach mit gleichem Recht zu den Haupt- wie zu den Nebengruppen gezählt werden können, stellen wir den Phosphor, und ebenso später den Schwefel, wie das Chlor als Anfangsglieder der Nebengruppen und beginnen unseren Überblick über die fünfte Nebengruppe — P, As, Sb, Bi — mit Besprechung der neueren Arbeiten über den Phosphor.

Läßt man nach M. Vernon[5]) geschmolzenen Phosphor langsam

1) Ann. Chim. Phys. (1891) [6] **22**, 409—412.
2) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 1173.
3) Ber. d. chem. Ges. (1890) **23**, 1505, 1530 und 2600.
4) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 2326. In bezug auf alle Einzelheiten dieser interessanten Untersuchungen siehe näheres in den Originalen (l. c.).
5) Phil. Mag. (1891) **32**, 365.

erkalten, so daß vor dem Erstarren Unterkühlung eintritt, und wiederholt diese Operation mehrere Male langsam, so erhält man eine neue Modifikation des Phosphors, welche keinen konstanten Schmelzpunkt mehr besitzt, höheres spezifisches Gewicht (1.8272 anstatt 1.8177 bei 13°) aufweist, sich in Benzol löst und hieraus nicht mehr in den bekannten oktaëdrischen Formen, sondern in rhombischen Prismen krystallisiert.

Leitet man bei mehr als 19.5° wasserfreie Flußsäure über Phosphorsäureanhydrid, so erwärmt sich nach Henri Moissan[1]) das Anhydrid unter Entweichen von Phosphoroxyfluorid. Dasselbe raucht an der Luft und besitzt ein spezifisches Gewicht im gasförmigen Zustande von 3.72. Ferner verbindet sich nach demselben Autor[2]) Phosphortrifluorid mit freiem Fluor unter Auftreten einer gelben Flamme zu Phosphorpentafluorid. Die Reaktion wurde in einer Platinröhre, die an beiden Enden mit durchsichtigen Flußspatscheiben verschlossen war, vorgenommen. Eine gemischte Halogenverbindung des Phosphors, Phosphorpentafluochlorid, PFl_3Cl_2, wurde von C. Poulenc[3]) erhalten; dieselbe bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Phosphortrifluorid und ist ein farbloses Gas, welches von Wasser sowie alkalischen Flüssigkeiten absorbierbar ist. Phosphorpentafluochlorid besitzt einen starken, angreifenden Geruch, wird bei −8° flüssig und bildet mit Schwefel bei 115° ein Gas: $PSFl_3$. Über andere Schwefelphosphorverbindungen lieferte J. Mai[4]) eine eingehende Untersuchung, im besonderen über die Phosphorsulfide: P_2S_5, P_3S_6, P_4S_3, P_2S_3; auch scheint ein neues Sulfid P_4S_7 in fast farblosen Prismen erhalten worden zu sein.

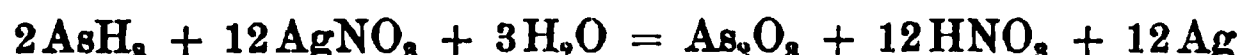
Verbindungen der Oxyde des Phosphors mit Schwefelsäureanhydrid erhielt R. H. Adie[5]): Durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf Schwefeltrioxyd wurde unter Entwickelung von schwefliger Säure $H_3PO_4.3SO_3$ dargestellt — die entstandene Doppelsäure ist eine zähe, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Ferner lieferte Schwefelsäureanhydrid mit Phosphor schweflige Säure und Abscheidung weißer Flocken von der Zusammensetzung: $3P_2O_4.2SO_3$.

In analytischer Hinsicht ist auf eine kleine Arbeit von F. H. Mörk[6]) über die Reaktion auf unterphosphorigsaure Salze hinzuweisen. Anstatt Molybdänsäure zum Nachweis der unterphosphorigen Säure zu verwenden, bedient man sich besser eines wolframsauren Salzes. Während MoO_3 leicht auch durch andere reduzierende Substanzen zum blauen Oxyd Mo_3O_8 reduziert wird und so die Gegen-

1) Bull. soc. chim. (1891) [3] 5, 458—459.
2) Bull. soc. chim. (1891) [3] 5, 880.
3) Compt. rend. (1891) 113, 75—78.
4) Lieb. Ann. (1891) 265, 192—208.
5) Chem. Soc. (1891), 230—233.
6) Pharm. Journ. Trans. (1891) 738.

wart dieser den Nachweis von unterphosphorigsauren Salzen mit MoO_3 unmöglich machen können, ist WO_3 beständiger, reagiert jedoch mit einer Lösung von 1 Teil unterphosphorigsaurem Calcium in 5000 Teilen Wasser. Man füge zur zu untersuchenden Lösung einen Krystall Natriumsulfit, säure mit Salpetersäure an, füge ein gleiches Volumen einer einprozentigen Natriumwolframatlösung hinzu und erwärme: bei Gegenwart von unterphosphoriger Säure tritt allmählich Blaufärbung ein.

In bezug auf das Arsen ist darauf hinzuweisen, daß die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Silbernitrat wiederholt Gegenstand der Diskussion gewesen ist. So hat auch L. Marchlewski[1]) hervorgehoben, daß die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung des Arsenwasserstoffes auf Silbernitratlösungen nicht quantitativ nach der von Laissaigne[2]) gegebenen Gleichung



$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag$$

sich vollziehen; es wirkt die gebildete, wenn auch höchstverdünnte Salpetersäure nach angestellten Versuchen unter Mitwirkung von salpetriger Säure auf das Silber ein, wodurch sicher ausgeschlossen ist, aus der Menge des gefällten Silbers die Quantität Arsenwasserstoff zu bestimmen, wie es bei Gasanalysen bisher vielleicht zuweilen geschehen ist.

Auch über das Antimon liegen mir einige analytische Arbeiten vor. Die Methode, das Antimon in salzsaurer Lösung mittels metallischen Eisens vom Zinn zu scheiden, liefert nach J. Thiele[3]) ungenaue Resultate; es gehen beim Auswaschen des Metalles nicht unbeträchtliche Mengen von Antimon in das Filtrat, andererseits vergrößert sich das Gewicht des Niederschlags durch freiwillige Oxydation. Auch die Bunsen'sche Methode, Antimon als Pentasulfid zu bestimmen, soll nach Thiele nicht ganz genau sein, da die Sulfidfällung neben Pentasulfid stets etwas Trisulfid enthält. Ein titrimetrisches Verfahren, das Antimon und seine Oxydationsstufe zu bestimmen, ist von F. A. Gooch und H. W. Gruener[4]) beschrieben worden. Das Antimontrioxyd wird nach Zusatz von Natriumtartarat und Natriumbicarbonat zur Antimonsalzlösung mit Jodlösung titriert, welche auf Brechweinstein eingestellt ist. Ferner kann man vorhandene Antimonsäure durch Kochen der mit Weinsäure und eventuell verdünnter Schwefelsäure neutralisierten Lösung mit Jodwasserstoff (verd. H_2SO_4 und KJ) reduzieren, hierauf mit etwas schwefliger Säure die Lösung entfärben und jetzt die Gesamtmenge des Antimons mit Jod titrieren.

---

1) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 2269.
2) Journ. chem. med. **16**, 685.
3) Lieb. Ann. (1891) **263**, 361—376.
4) Amer. Journ. of science (1891) [3] **42**, 213—220.

Auch über den Wismut liegen einige analytische Untersuchungen vor. P. Jannasch und P. Etz[1]) weisen darauf hin, wie bei der Trennung einiger Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe die Trennungen durch Erhitzen in Halogenatmosphären anderen üblichen Methoden auf nassem Wege vorzuziehen sind und wie das Brom wesentliche Vorteile vor dem Chlor gewährt, da die Verflüchtigungsgrade der Metall-Bromide unter einander größere Unterschiede aufweisen, als diejenigen der korrespondierenden Chloride. Im besonderen zur Trennung von Wismut und Cadmium wird das wasserfreie Gemisch der Sulfide in einem mit Bromdampf beladenen Luftstrom erhitzt. Unterstützt man die Reaktion durch schwaches Erwärmen, so ist nach etwa einer halben Stunde alles Wismut in die mit ganz schwacher Salzsäure angefüllten Vorlagen hinübergedrängt, während alles Cadmium als Bromid im Schiffchen zurückbleibt.

Auch zur Trennung des Wismuts vom .Blei bedient man sich der verschiedenen Flüchtigkeit von Halogenverbindungen dieser beiden Metalle. Rose[2]), Fresenius[3]), Vogel[4]) hatten schon früher versucht, durch die verschiedene Flüchtigkeit der Chloride die Metalle Wismut und Blei voneinander zu trennen; der Erfolg war unsicher. Nach einer im vergangenen Jahre von W. Remmler[5]) ausgeführten Arbeit geht die Trennung sehr gut bei der Temperatur des siedenden Schwefels. In einem größeren Glaszylinder, in dem ca. 20 g Schwefel im Sieden erhalten werden, senkt sich ein dünner Probierzylinder; in letzteren senkt man das zu analysierende Gemenge von z. B. Bi_2S_3 und PbS hinein und leitet Chlor durch den inneren Zylinder; es wird alles Wismut als Chlorid bei der Siedetemperatur des Schwefels fortgetrieben, während das Blei quantitativ zurückbleibt. Außer einer Kontroverse über das Atomgewicht des Wismuts zwischen R. Schneider und A. Claßen[6]) ist in bezug auf dieses Element noch eine Arbeit von G. André[7]) über Wismutsäure, sowie von A. Cavazzi und D. Tivoli[8]) über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf in Äther gelöstes Wismuttribromid zu verzeichnen. Man erhält auf letzterem Wege ein Dibromtriwismutphosphoniumbromid — $BrPH(BiBr_2)_3$, welches eine breiige, glänzende, tiefschwarze Masse bildet; die Substanz ist sehr leicht durch Wasser, oder Erwärmen zersetzbar.

Die oben zitierte Arbeit von G. André bestätigt die so oft be-

1) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 3746.
2) Rose-Finkener. Bd. II, 164.
3) Anl. z. quant. Anal. Bd. I, 615.
4) Zeitschr. anal. Chem. **13**, 61.
5) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**. 3554.
6) Journ. prakt. Chem. (1891) **42**, 553—565; **43**, 133—138.
7) Compt. rend. (1891) **113**, 860—862.
8) Gazz. chim. (1891) **21**, [2] 306—308.

strittene Existenz einer Wismutsäure. Zur Darstellung derselben versetzte André Wismutbromid-Bromkaliumlösung mit überschüssigem Brom und ließ diese Mischung in fast siedende Kalilauge langsam einfließen. Der entstehende braunrote Niederschlag wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und zeigte sich zusammengesetzt als: $HBiO_3K.3BiO_3H$. Nach wochenlangem Auswaschen war er: $BiO_3K.BiO_3H$. Durch verdünnte, warme Salpetersäure kann diesen kalihaltigen Körpern alles Kalium entzogen werden und es entsteht ziegelrote Wismutsäure: BiO_3H, oder ein Gemenge von BiO_3H und Bi_2O_5.

Nachdem im vorigen Decennium die Elemente der Chromgruppe — Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran — in einer größeren Anzahl von Arbeiten häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, liegen vom vergangenen Jahre nur verhältnismäßig wenige Arbeiten aus diesem Gebiete vor. W. P. Evans[1]) machte eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von metallischem Chrom aus Chromhexafluorid; dieselben bieten Interesse, weil es bekannt ist, wie schwer sich reines metallisches Chrom darstellen läßt.

Chromfluorid lieferte: 1) mit Natrium bei 900—1000°: Fluornatrium, Natriumchromfluorid, Chromoxyd[2]) und etwas metallisches Chrom. 2) beim Schmelzen mit Zink eine Legierung von Zink und Chrom (Crgehalt = 0.67 — 1.81 %). 3) beim Erhitzen mit Kohle und Kieselsäure im Porzellanrohr neben krystallisiertem Chromoxyd graue Massen, welche aus Kohlenstoff, Kieselerde, Chromoxyd und Chrom bestanden und 8.39 % Chrommetall enthielten. — Nach den eigenen Erfahrungen des Referenten über die Darstellung metallischen Chroms scheinen die obigen Methoden von Evans dem Wöhlerschen Verfahren der Reduktion von Chromchlorid mit reinstem Zink bedeutend nachzustehen[3]).

Ferner ist zu bemerken, daß C. Meineke[4]) durch Analyse von chromsaurem Silber, sowie von Kalium- und Ammoniumdichromat das Atomgewicht des Chroms durch sehr sorgfältige Untersuchungen feststellte. Bei den vorhandenen Schwankungen früherer Bestimmungen war eine solche Untersuchung höchst erwünscht. Gefunden wurde von Meineke Cr = 52.02 bei der Analyse des chromsauren Silbers, Cr = 51.94 bei der Analyse von K- und NH_4-Dichromat (O = 15.96, Cl = 35.37, Ag = 107.96 vorausgesetzt).

1) Zeitschr. f. angew. Chem. (1891), 18—20.
2) Wohl infolge von mangelhaftem Ausschluß von Luft und Wasser bei der Reaktion.
3) Näheres siehe Ber. chem. Ges. (1889) **22**, 2053. — E. Jaeger und G. Krüß, Untersuchung über das Chrom.
4) Lieb. Ann. (1891) **261**, 339—371.

Vom Molybdän wurde durch A. Piccini[1]) eine neue Reihe von Fluorverbindungen angekündigt. Durch Auflösen von normalem Kaliumoxyfluomolybdat in vierprozentigem Wasserstoffsuperoxyd erhält man eine gelbe Lösung, aus der beim Erkalten fluooxypermolybdänsaures Kalium: $MoO_3Fl_2.2KFl.H_2O$ in gelben, glänzenden Blättchen auskrystallisiert. Ein eingehenderes Studium der nach dieser Reaktion entstehenden interessanten Verbindungen ist in Aussicht gestellt. Ferner liefert Molybdänsäure mit zweiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd erhitzt und verdunstet nach J. B. Cammerer[2]) lufttrockenes, orangerotes $2MoO_3.H_2O.H_2O_2$; in analoger Weise wurde erhalten: $WO_3.H_2O.H_2O_2$. Dieser „Permolybdänsäure“ entsprechend wurde von E. Péchard[3]) durch Lösen von Kaliumtrimolybdat in Wasserstoffsuperoxyd und Eindampfen der gelben Lösung ein Kaliumpermolybdat in gelben Krystallen dargestellt, dem Péchard die Formel $K_2O.4H_2O.Mo_2O_7$ zuschreibt; ebenso wurde $(NH_4)_2O.4H_2O.Mo_2O_7$ erhalten. Beide Salze entwickeln in alkalischer Lösung Sauerstoff, in salzsaurer Lösung Chlor. Es ist hier vielleicht der Ort, darauf hinzuweisen, daß gerade diese Reaktion von Molybdänsäure und Wasserstoffsuperoxyd schon wiederholt scheinbar neu entdeckt wurde, und daß auch die Péchardsche Ammoniumverbindung früher schon von C. Baerwald[4]) analysiert und flüchtig beschrieben worden ist.

Ferner erhielt Péchard[5]) durch Kochen von Parawolframatlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd Perwolframate, wie $Na_2O.2H_2O.2W_2O_7$.

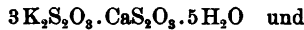
Über die Bestimmung von Molybdän- und Wolframsäure haben wir eine Arbeit von E. Schmitt und R. Bradburg[6]), sowie eine Untersuchung von H. Traube[7]) über den Molybdängehalt des Scheelits und die Trennung der Wolframsäure von der Molybdänsäure zu verzeichnen. Traube zeigt, daß in den Scheeliten stets Molybdänsäure vorkommt, und daß in dieser Weise eine ständige Verunreinigung auch der reinsten Wolframsäurepräparate durch Molybdänsäure bei der so schwierigen Trennung der WO_3 und MoO_3 erklärt wird.

Von der sechsten Nebengruppe — Schwefel, Selen und Tellur — ist zu berichten, daß Engel[8]) zwei neue Modifikationen des Schwefels beschreibt. Rhomboëdrischer Schwefel, Krystalle orange-

1) Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct. (1891) [1], 267.
2) Chem. Ztg. (1891) **15**, 957.
3) Compt. rend. (1891) **112**, 720—722.
4) Ber. d. chem. Ges. (1884) **17**, 1206.
5) Compt. rend. (1891) **112**. 1060—1062.
6) Ber. d. chem. Ges. (1891) **24**, 2930.
7) Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläont. Beilage **7**.
8) Compt. rend. (1891) **112**, 866—868.

gelb, spez. Gew. = 2.135, durchsichtig, Schmp. unter 100°, entsteht, wenn man bei 15—30° gesättigte Salzsäure auf 10° abkühlt und von dieser Säure 1 Volumen zu 1 Vol. gesättigter Natriumhyposulfitlösung hinzufügt. Zunächst wird das ausgefallene Chlornatrium abfiltriert, dann das Filtrat, nachdem es beim Stehen gelb geworden ist, mit Chloroform ausgeschüttelt; aus diesem krystallisiert dann rhomboëdrischer Schwefel aus. — Schüttelt man obige salzsaure Lösung nicht mit Chloroform aus, sondern läßt sie stehen, so scheidet sich Schwefel in gelben, sich zusammenballenden Flocken ab, welche wasserlöslich sind. Die wässerige Lösung ist gelb und zersetzt sich beim Stehen.

Die große Neigung der Thiosulfate zur Bildung von Doppelsalzen giebt sich im besonderen auch bei den Alkali- und Erdalkalisalzen zu erkennen. Erhalten wurden von A. Fock und K. Klüss[1]) durch Krystallisieren gemischter Lösungen:


$$3K_2S_2O_3.CaS_2O_3.5H_2O \text{ und}$$


$$K_2S_2O_3.SrS_2O_3.5H_2O.$$

Ferner wurde von denselben Autoren ein unterschwefelsaures Ammonium-Chlorammonium $(NH_4)_2S_2O_6.HCl$ neu dargestellt[2]).

Das Kapitel der höheren Oxyde des Schwefels ist auch im vergangenen Jahre wiederholt Gegenstand der Diskussion gewesen. Wie bekannt, hat Berthelot[3]) früher durch Einwirkung von dunkler elektrischer Entladung auf ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid, oder Schwefeldioxyd und Sauerstoff eine krystallisierte Verbindung S_2O_7 — Überschwefelsäure —, dargestellt. Eine ähnliche Verbindung bildet sich nach Berthelot[4]) bei der Elektrolyse einer nicht zu verdünnten Schwefelsäure an der Anode; dieselbe wurde von Berthelot für identisch mit S_2O_7 gehalten. Untersuchungen von Moritz Traube[5]) hatten jedoch ergeben, daß die letztere Verbindung ein neuer Körper von der Zusammensetzung SO_4 sei, und daß dieser Körper als Sulfurylhyperoxyd und nicht als Säureanhydrid anzusehen sei. In einer ferneren Abhandlung bringt M. Traube[6]) für diese Ansicht entsprechende analytische Belege. Es gelang allerdings nicht, die Traube'sche Verbindung SO_4 zu isolieren, doch war es möglich, dieselbe von der Schwefelsäure zu trennen, indem man die elektrolysierte Lösung von 40 % iger Schwefelsäure mit dem 2—4fachen Volumen Wasser verdünnt und frisch dargestelltes phosphorsaures Baryum hinzufügt. Ferner faßt Traube die Berthelot'sche Ver-

1) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 3016.
2) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 3017.
3) Compt. rend. (1878) **86**, 20 und 277.
4) Compt. rend. (1878) **86**, 71.
5) Ber. chem. Ges. (1889) **22**, 1518.
6) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 1764.

bindung S_2O_7 als eine molekulare Verbindung von SO_3 und SO_4 auf. Nach Berthelot zersetzt sich dieselbe mit Wasser vollständig unter Entwickelung von Sauerstoff, in nicht zu verdünnter Schwefelsäure dagegen löst sie sich ohne Abgabe von Sauerstoff. Diese letztere Erscheinung erklärt Traube durch Zerfall unter Aufnahme von Wasser in Schwefelsäure und Sulfurylhyperoxyd ($S_2O_7 + H_2O = H_2SO_4 + SO_4$), so daß nach Traube eine solche Lösung identisch wäre mit einer durch Elektrolyse dargestellten Lösung von SO_4 in nicht zu verdünnter Schwefelsäure. Entgegen diesen Ansichten Traubes bestätigt Berthelot[1]) die von ihm aufgestellte Formel S_2O_7 für Überschwefelsäure und auch eine Untersuchung von H. Marschall[2]) über Supersulfate soll dazu beitragen, die von Berthelot[3]) bekämpften Anschauungen M. Traubes[4]), sowie auch Mendelejeffs[5]), nach welchen Autoren das Säureanhydrid S_2O_7 nicht existiert, zu widerlegen.

In analytischer Hinsicht liegt von F. P. Treadwell[6]) ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Schwefels vor. Während man bei Sulfiden, die in Säuren löslich sind, den Schwefel entweder durch Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffs mittels einer alkalischen Wasserstoffhyperoxydlösung und Baryumsulfatfällung der gebildeten Schwefelsäure, oder maßanalytisch nach Dufusquier und Bunsen[7]) auf jodometrischem, oder nach Eliasberg[8]) auf alkalimetrischem Wege bestimmt, konnte der Schwefel in den unlöslichen Sulfiden nach diesen eleganten Methoden bisher nicht ermittelt werden. Nun kann man nach Treadwell ein solches Sulfid mit einem Überschuß von Eisen im trockenen Kohlensäurestrom bei dunkler Rotglühhitze 5—10 Minuten erhitzen, nach dem Erkalten das quantitativ gebildete Eisensulfür zersetzen und so den Schwefel in lösliche Form überführen.

In bezug auf Selen und Tellur ist auf eine sehr interessante maßanalytische Studie von Bohuslav Brauner[9]) über die volumetrische Bestimmung des Tellurs hinzuweisen, welche diesen speziellen Gegenstand in eingehender Weise behandelt.

Die Chemie der siebenten Gruppe hat nur in wenigen Richtungen Vervollständigung erfahren. P. Rousseau[10]) berichtet über

1) Compt. rend. (1891) **112**, 1481—1483.
2) Chem. Soc. (1891) I, 771—786.
3) l. c.
4) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 1764.
5) Ber. chem. Ges. (1882) **15**, 242.
6) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 1937.
7) Näheres siehe auch: Ber. chem. Ges. (1885) **18**, 1861.
8) Zeitschr. anal. Chem. (1887), 240.
9) Monatsh. f. Chem. (1891) **12**, 29—48.
10) Compt. rend. (1891) **112**, 525—527.

wasserhaltige Natriummanganite, welche er durch Erhitzen von Natriummanganit erhielt. Bei 300—500° bilden sich schwarze Krystalle von $8MnO_2.Na_2O.5H_2O$; diese verwandeln sich bei 800° in schwarze, seidenglänzende Nadeln von der Zusammensetzung: $12MnO_2.Na_2O.4H_2O$. Beim Erhitzen des Manganates auf ungefähr 1000° bilden sich rhombische Platten von $16MnO_2.Na_2O.8H_2O$. Ferner schlägt Thomas Moore[1]) zur volumetrischen Bestimmung des Mangans vor, das Mangan in Manganimetaphosphat — $Mn(PO_3)_3$ — überzuführen; die Lösung desselben ist violett gefärbt und kann durch Titration mit reduzierenden Lösungen (bis die Violettfärbung verschwunden ist) von der Oxyd- in Oxydul-Form übergeführt werden.

Die neben dem Mangan stehenden Halogene sind in mehreren analytischen Arbeiten Gegenstand der Untersuchung gewesen. L. L. de Koninck und Ed. Nihoul[2]) führen die quantitative Bestimmung der löslichen Chloride, Bromide und Jodide derart aus, daß sie die Halogenwasserstoffsäuren mit Silberchromat umsetzen und jeweil die entstandene freie Chromsäure nach der Zulkowski-Crismerschen Methode titrieren. Als Reagens zum Nachweis von freiem Chlor und von Chloriden in Gegenwart von Bromiden und Jodiden wird ferner von G. Denigès[3]) eine Lösung von 40g Phenol und 5g Anilin in 1 Liter Wasser benutzt; einige Kubikcentimeter dieser Lösung, nahe zum Sieden erhitzt, geben z. B. mit Spuren einer stark alkalischen Hypochloritlösung (?) sofort eine blaue Färbung der Flüssigkeit. Auch auf die Verwendung der Jodsäure und Bromsäure in der quantitativen Analyse ist von Alfr. Schwicker[4]) hingewiesen.

Die wichtigste Arbeit des vergangenen Jahres auf diesem Gebiete ist jedoch eine Untersuchung von H. Moissan[5]) über die Stellung des Fluors in der Reihe der einfachen Körper. Auch nach den Arbeiten von Moissan entspricht die Stellung des Fluors als an der Spitze der Halogene vollkommen dem Verhalten der Fluorverbindungen; in einer größeren Reihe ist die Isomorphie seiner Salze mit Metalloxyden mit den entsprechenden Chlorverbindungen festgestellt. Auch die relative Flüchtigkeit der einander entsprechenden Fluoride und Chloride wird von Moissan diskutiert. Nur im Verhalten weniger Verbindungen wie $CaFl_2$, AgFl nähern sich die Fluorverbindungen mehr dem Verhalten der Sauerstoff-, als dem der Halogen-Verbindungen.

Eine der am eingehendst bearbeiteten Gruppen ist die letzte Gruppe des Systems, welche eine Reihe der wichtigsten Metalle ent-

1) Chem. News (1891) **63**, 66.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. (1891), 295—298.
3) Bull. soc. chim. [3] **5**, 66—68.
4) Chem. Zeitung (1891) **15**, 845.
5) Bull. soc. chim. (1891) [3] **5**, 880—885.

hält. Die auf diesem Gebiete im vergangenen Jahre ausgeführten Untersuchungen sind vor allem dadurch wichtig, daß wir näheren Aufschluß über eine Reihe von Verbindungen dieser Elemente mit Kohlenoxyd gewonnen haben; es sind dieses Verbindungen, die theoretisch, wie vielleicht auch technisch, das größte Interesse darbieten. Es ist bekannt, daß Ludwig Mond im Verein mit C. Langer und F. Quincke[1]) im Jahre 1890 eine Kohlenoxydverbindung des Nickels — Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$, — durch Behandeln von sehr fein verteiltem Nickel mit Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur erhalten hat. Inzwischen zeigte sich, daß auch andere, dem Nickel nahe verwandte Elemente, wie beispielsweise das Eisen, derartige Verbindungen liefern können, und es ist die nähere Charakterisierung dieser Körper sehr wichtig. Ludwig Mond und Raffaello Nasini[2]) haben sich zunächst mit dem Studium der Eigenschaften des Nickelkohlenoxydes näher beschäftigt. Nach diesen Autoren brennt der Dampf des Nickeltetracarbonyls an der Luft mit starkleuchtender Flamme, welche rußig erscheint infolge reichlicher Abscheidung von metallischem Nickel: das Spektrum dieser Flamme ist naturgemäß kontinuierlich. Das Dampfspektrum des $Ni(CO)_4$ bei 5 ^{mm} Druck entsprach nur dem Kohlenoxydspektrum. Molekulargewichtsbestimmungen auf dem Wege der Dampfdichte, sowie durch die Raoult'sche Methode der Gefrierpunktserniedrigung führten zu der Formel $Ni(CO)_4$. Diese Verbindung bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 751 ^{mm} Druck bei 43^0 siedet und bei -25^0 zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Sie besitzt unter allen Flüssigkeiten einen der höchsten mittleren Ausdehnungskoeffizienten und zeigt bemerkenswerte Eigenschaften in bezug auf die Atomrefraktion. Nach den Untersuchungen von Mond und Nasini[3]) besitzt das Nickel in der Tetracarbonylverbindung eine drei- bis viermal so große Atomrefraktion als in den gewöhnlichen Salzen und als im metallischen Zustande, was höchst bemerkenswert ist. Im allgemeinen schreibt man ja die Verschiedenheit der Atomrefraktion eines und desselben Elementes einer Verschiedenheit der Valenz zu, welche das Element in den betreffenden Verbindungen ausübt und zwar wird angenommen, daß die Atomrefraktion im Verhältnis der zur Wirkung kommenden Valenzen sich ändert. So nehmen Mond und Nasini das Nickel im Nickeltetracarbonyl auch nicht bivalent, sondern achtwertig an, da die Atomrefraktion dieses Körpers im Vergleich mit derjenigen gewöhnlicher Nickelverbindungen außergewöhnlich groß ist, und da alle bis jetzt bekannten Reaktionen des $Ni(CO)_4$ darauf hindeuten, daß die Gruppe CO in demselben Zustand hier vorhanden ist, in welchem sie sich im Kohlen-

1) Journ. Chem. Soc. (1890) **57**, 749.
2) Zeitschr. physik. Chem. (1891) **8**, 150. 3) l. c.

oxyd befindet. Das Nickel scheint demnach im Nickeltetracarbonyl die Maximalsättigungskapazität von acht Affinitäten, welcher die Stellung in der achten Gruppe des Systems entspricht, zu erreichen.

Über die Anwendung des Nickelkohlenoxydes in Gewerbe und Industrie s. die unten zitierte Stelle[1]); einige Beobachtungen über die Verflüchtigung von Eisen- und Nickelmetall im Kohlenoxydstrome, teilte Jules Garnier[2]) aus seiner hüttenmännischen Praxis mit. Ferner ist zu erwähnen, daß nach Berthelot[3]) Nickelcarbonyl beim Aufbewahren unter Wasser sich nicht zersetzt. Erhitzt man die Substanz schnell über 60^0, so tritt Explosion unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenstoff und Nickel ein. Das Nickelcarbonyl ist nach Berthelot nicht löslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in saurer Kupferchlorürlösung, dagegen löslich in Kohlenwasserstoffen. Mischungen von Nickelkohlenoxyd mit Luft oder Sauerstoff sind brennbar und eventuell explosiv. Trockenes Nickelcarbonyl kann man nach Berthelot durch Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure zur Explosion bringen, dagegen wird aus einem Dampfgemisch von Stickstoff und Kohlenoxydnickel beim Durchleiten durch Schwefelsäure das vierfache Volumen Kohlenoxyd erzeugt, während Nickel in Lösung bleibt. Die Nickelverbindung wird bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht angegriffen, andererseits jedoch zersetzt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, oder Phosphorwasserstoff, oder Stickoxyd. Die hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte sind noch nicht genau untersucht.

Berthelot teilt ferner mit[4]), daß $Ni(CO)_4$ beim Aufbewahren apfelgrünes Nickelhydroxyd abscheidet; zugleich verdunstet ein Teil der Verbindung und beschlägt die Aufbewahrungsflasche weiß mit einem Körper von der Zusammensetzung: $C_2O_3Ni_3 . 10\,H_2O$.

Über ähnliche Erscheinungen, wie sie das Nickel im Kohlenoxydstrom aufweist, berichtet P. Schützenberger[5]) nach seinen Beobachtungen über die Flüchtigkeit des Nickels unter dem Einflusse von Salzsäure. Schützenberger fand, daß bei der Reduktion von sublimiertem Nickelchlorid bei dunkler Rotglut im Wasserstoffstrome zugleich mit dem entweichenden Chlorwasserstoff eine flüchtige Nickelverbindung übergeht, die man beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zersetzen kann. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nach Schützenberger vielleicht NiH_2, oder NiHCl, oder $NiCl_2 .(HCl)$, jedoch wird man die weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand abwarten müssen.

1) Chem. News (1891) **64**, 108—110.
2) Compt. rend. (1891) **113**, 189—191.
3) Compt. rend. (1891) **112**, 1343—1349.
4) Compt. rend. (1891) **113**, 679—680.
5) Compt. rend. (1891) **113**, 177—179.

Fast zu gleicher Zeit beobachteten L. Mond und F. Quincke[1]) einerseits und M. Berthelot[2]) andererseits, daß auch das Eisen, wenn auch in sehr geringen Mengen, im Kohlenoxydstrom verflüchtigt werden kann. Läßt man nach Mond und Quincke fein verteiltes Eisen, welches durch Reduktion von Eisenoxalat im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur erhalten war, im Wasserstoff auf 80° erkalten und leitet dann Kohlenoxyd darüber, so färbt das austretende Gas die Flamme eines Bunsenbrenners fahlgelb. Leitet man das Gas durch eine Glasröhre bei 200—350°, so setzt sich ein metallischer Eisenspiegel ab, während sich bei höherer Temperatur schwarze Flocken bilden; im letzteren Falle scheiden sich zugleich mit dem Eisen durch Zersetzung des Kohlenoxydes Kohlenstoffteilchen ab. Während einer 6 Wochen lang fortgesetzten Behandlung von 12 ^{g} fein verteiltem Eisen mit Kohlenoxyd konnten etwa 2 ^{g} Metall verflüchtigt werden. Betrug der Kohlenoxydstrom $2^1/_2$ Liter per Stunde, so enthielt das austretende Gas höchstens 0.01 ^{g} Eisen in dieser Zeit, was weniger als 2 ^{ccm} der Eisenkohlenoxydverbindung in 1 Liter austretendem Gas entspricht. Es ist deshalb begreiflich, daß hierdurch das Studium der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser Verbindung äußerst erschwert war.

Das Eisenkohlenoxyd wird von konzentrierter Schwefelsäure allerdings völlig absorbiert, aber die Lösung zersetzt sich nach Mond und Quincke rasch. Leitet man das Gas durch Benzol, oder schwere Theer- oder Mineral-Öle, so wird es nur in geringen Mengen absorbiert und auch diese Lösungen sind dunkelbraun gefärbt und zersetzen sich an der Luft unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Durch die schwierige Analyse des nach Durchleiten der Eisenkohlenoxydverbindung durch Mineralöle in diesen Ölen vorhandenen Eisens und aus den Lösungen beim Erwärmen auf 100—180° im 500 ^{mm}-Vakuum entwickelten Kohlenoxydes, fanden Mond und Quincke die nach Analogie des Nickeltetracarbonyls vorauszusehende Formel $Fe(CO)_4$ bestätigt.

Auch Henry E. Roscoe und Frank Scudder teilen interessante Beobachtungen über das Eisenkohlenoxyd mit[3]). Im Verlauf von Versuchen über die Verwendung von Wassergas zu Leuchtzwecken bemerkten sie, daß sich nach einiger Zeit Eisenoxyd aus dem Gas absetzt. Ferner beobachteten diese Autoren, daß unter einem Drucke von 8 Atmosphären das im Wassergas enthaltene Kohlenoxyd (etwa 39 % des Volumens) metallisches Eisen bei gewöhnlicher Temperatur langsam angriff. Es bildet sich hierbei ohne Zweifel die von Mond und Quincke beschriebene Kohlenoxydverbindung, und Roscoe und

1) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2248.
2) Compt. rend. (1891) **112**, 1343—1349.
3) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 3843.

Scudder gelang es, zu zeigen, daß diese Verbindung leicht verflüssigt werden kann. Das Gas wurde durch eine Röhre mit Watte und dann in eine U-Röhre, die von einer Salz- und Eismischung umgeben war, geleitet; es kondensierten sich Tropfen einer trüben Flüssigkeit, die durch wenige Tropfen Salzsäure klar wurden und mit Ferrocyankalium eine tiefblaue Färbung gaben.

Im Anschluss an diese hochinteressanten Versuche ist nur noch weniges über neuere Untersuchungen in bezug auf die Glieder der Eisengruppe zu berichten. Henry Gautier und Georges Charpy[1]) berichten über die Einwirkung von Salpetersäure auf Eisen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. Durch Behandeln von Eisen mit konzentrierter Salpetersäure entsteht das bekannte „passive Eisen". Gautier und Charpy zeigen, daß es die Eigenschaft der Passivität nur gewinnt, indem es langsam ohne Gasentwickelung angegriffen wird. Verdünntere Salpetersäuren greifen Eisen bekanntlich unter eventuell stürmischer Gasentwickelung an; Säuren, deren spez. Gewicht über 1.2 ist, wirken in der Kälte ohne sichtbare Gasentwickelung; diese tritt jedoch in der Wärme stets ein. In allen Fällen wurde das Eisen angegriffen.

Wie bekannt, besitzt das Eisen größte Neigung, Oxychloride zu bilden, und es ist von Interesse, daß G. Rousseau[2]) zwei neue krystallisierte Eisenoxychloride dargestellt hat. Erhitzt man eine 85—90 prozentige Ferrichloridlösung auf 225—280°, so scheiden sich rotbraune Blättchen von der Zusammensetzung $2Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$ aus; erhitzt man auf 300—340°, so bildet sich ein basischeres Oxychlorid: $3Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$, das aus braunschwarzen Blättern besteht. — Was die Titration von Eisensalzen anbetrifft, so ist die Anzahl der Methoden um eine neue vermehrt durch den Bericht von Namias[3]) über die volumetrische Bestimmung des Eisens mit Kaliumbichromat und Zinnchlorür: Man versetze Eisenoxydulsalzlösung mit Dichromat im Überschuß und titriere mit Zinnchlorür unter Zusatz von etwas Jodstärke zurück; das Zinnchlorür wirkt zuerst auf das Kaliumdichromat und dann erst auf die Jodstärke. Im allgemeinen erscheint dem Referenten die Anwendung von Zinnchlorürtiterlösungen unbequem, ferner ist vielleicht darauf hinzuweisen, daß auch durch diese Arbeit das Problem, Eisenoxydsalze direkt nach einer bequemen und sicheren Methode zu titrieren, immer noch nicht der Lösung zugeführt ist.

In bezug auf das Kobalt sind namentlich einige Arbeiten über Kobaltoxyd zu erwähnen. Bekanntlich nimmt bei der quantitativen Abscheidung des Kobalts durch Elektrolyse der Oxalatlösung nach der Methode von Classen die Flüssigkeit vorübergehend eine intensiv

1) Compt. rend. (1891) **112**, 1451—1453.
2) Compt. rend. (1891) **113**, 542—544.
3) Gazz. chim. (1891) **21**, 473—476.

grüne Farbe an. Es gelang F. Kehrmann und N. Pickersgill[1]) unter geeigneten Versuchsbedingungen aus einer solchen Lösung ein blaugrünes krystallines Doppelsalz: Kaliumkobaltoxydoxalat — $3K_2C_2O_4.Co_2(C_2O_4)_3.6H_2O$ — zu gewinnen. Eine ähnliche purpurrot gefärbte Verbindung scheint beim Mangan zu existieren. Ebenso erhielt H. Marschall[2]) durch Elektrolyse konzentrierter Kobaltlösungen in der Kälte die Verbindungen: $Co_2(SO_4)_3.18H_2O$ — Kobaltidsulfat, $Co_2(NH_4)_6(C_2O_4)_6.6H_2O$ — Kobaltiammoniumoxalat, sowie Kalium- und Ammonium-Kobaltalaune. Ferner liegt noch eine interessante Untersuchung von G. Vortmann[3]) über Kobaltdioxyd vor. Carnot[4]) hatte gefunden, daß bei der Einwirkung von unterchlorig- und unterbromigsauren Alkalien auf Kobaltoxydulsalze schwarzgefärbte Niederschläge entstehen, welche mehr Sauerstoff enthalten als Kobaltsesquioxyd. Vortmann zeigte nun, daß der Sauerstoffgehalt eventuell fast bis zu demjenigen, entsprechend der Formel CoO_2, gesteigert werden kann. Zugleich macht Vortmann darauf aufmerksam, daß die von H. Rose[5]) durch Einwirkung von Silberoxyd auf Kobaltoxydul erhaltene Verbindung $Ag_4O.Co_2O_3$ wahrscheinlich nicht ein Silberoxydul enthält, sondern als ein Gemenge von fein verteiltem metallischen Silber mit Kobaltdioxyd zu betrachten ist.

Die Chemie der leichten Platinmetalle finden wir zunächst durch die eingehenden Studien von S. M. Jörgensen über die Rhodiumammoniakverbindungen[6]) erweitert. Jörgensen berichtet im Verfolg seiner Untersuchungen über das Verhältnis zwischen Luteo- und Roseosalzen, im Anschluß an die Arbeiten über Luteochromsalze, Luteokobaltsalze u. s. w., jetzt im besonderen über die Luteorhodiumsalze, welche zumeist sehr schön krystallisierende Verbindungen sind. Jörgensen erhielt:

1. Luteorhodiumnitrat — $(Rh.6NH_3).3NO_3$ — als schneeweißes feines Pulver, das aus quadratischen Tafeln und Agregaten besteht; es läßt sich aus Wasser schön krystallisieren und verhält sich vollkommen analog den Luteo- und Roseonitraten des Chroms und Kobalts. Darstellung aus Natriumroseorhodiumpyrophosphat durch Erhitzen.

2. Luteorhodiumchlorid, erhalten durch langes Erhitzen von Chloropurpureorhodiumchlorid mit konzentriertem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 100—102°. Dieses Salz bildet diamant-

1) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2324.
2) Chem. Soc. (1891) I, 760—771.
3) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2744.
4) Compt. rend. (1889) **108**, 610.
5) Pogg. Ann. **101**, 497.
6) Journ. f. prakt. Chem. (1891) [2] **44**, 48—62 u. [2] **44**, 63—66.

glänzende, rhombische Nadeln im wasserfreien Zustande, wie man es durch Krystallisieren aus salzsaurer Lösung erhält. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert hieraus in großen, jedoch leicht verwitternden, 1 Mol. Krystallwasser haltenden Krystallen.

3. Luteorhodiumplatinchlorid wird aus verdünnter Luteorhodiumchloridlösung und durch Natriumplatinchlorid in glänzenden, tetragonalen Tafeln gefällt, die in Berührung mit der Mutterlauge sich in das Luteorhodiumplatinchlorid — $2(Rh.6NH_3)Cl_3.3PtCl_4.6H_2O$ — von orangegelber Farbe und hexagonalen Formen verwandeln. Diese Verbindung wird beim Umkrystallisieren aus sehr verdünnter warmer Salzsäure in lange Nadeln von der Zusammensetzung: $2(Rh.6NH_3)Cl_3.2PtCl_4.H_2O$ verwandelt.

4. Luteorhodiumbromid fällt aus entsprechenden Luteo-Chlorid- oder -Nitratlösungen durch Bromwasserstoffsäure als glänzender weißer Niederschlag —$(Rh.6NH_3).Br_3$ aus.

5. Luteorhodiumsulfat besteht aus großen diamantglänzenden Nadeln: $(Rh.6NH_3)_2.3SO_4.5H_2O$.

6. Luteorhodiumorthophosphat — $(Rh.6NH_3).PO_4.4H_2O$ wird aus löslichen Luteorhodiumsalzen durch Natriumdiphosphat und Ammoniak als weißer Niederschlag gefällt, der bald krystallin wird. Roseosalze zeigen diese Reaktion nicht.

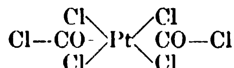
7. Natriumluteorhodiumpyrophosphat erhält man durch Fällen verdünnter Luteorhodiumsalzlösungen als prächtig weiße, seidenglänzende Verbindung von der Zusammensetzung: $(Rh.6NH_3)_2.(P_2O_7)_3Na_2.23H_2O$. Ferner wurden saure Luteonitrate vom Rhodium, Kobalt und Chrom, sowie saures Roseorhodiumnitrat $(Rh.5NH_3.OH_2).3NO_3.HNO_3$ untersucht; es zeigte sich, daß die in Nadeln krystallisierenden Nitrate zumeist saure Salze sind, während die gewöhnlichen Luteo- und Roseonitrate in quadratischen Tafeln auftreten. — In bezug auf die quantitative Bestimmung des Rhodiums zeigten A. Joly und E. Leidié [1]), daß man dieses Metall aus schwach saurer (HCl oder H_2SO_4) Lösung elektrolytisch abscheiden kann, wenn außerdem in der Lösung nur Alkalimetalle zugegen sind. Zum Nachweis und zur Abscheidung der Platinmetalle, besonders des Palladiums und Rhodiums bei Anwesenheit unedler Metalle stützen sich Joly und Leydié [2]) darauf, daß die Platinmetalle mit den Alkalien unter verschiedenen Umständen unlösliche, oder schwer lösliche Doppelnitrite geben; sie schaffen so aus einer gemischten Lösung successive Platin, Rhodium heraus und behalten im Filtrat neben etwas Platin Palladium. Ferner berichtet ebenfalls A. Joly [3]) über die Wirkung des Lichtes auf Rutheniumsuperoxyd; er findet,

1) Compt. rend. (1891) **112**, 793—796.
2) Compt. rend. (1891) **112**, 1259—1261.
3) Compt. rend. (1891) **113**, 693—694.

daß RuO_4 im dunkeln und im absolut trockenen Zustande beständig ist, daß es jedoch vornehmlich durch Tageslicht in $(O)_2$ und RuO_2 zerlegt wird. Kaliumheptaruthenat — $KRuO_4$ — bildet nach Joly[1]) beim Erhitzen auf 440°: Ruthenat —K_2RuO_4 – Dioxyd —RuO_2— und Sauerstoff. Ferner wurden vom selben Autor durch andauerndes Schmelzen von Kalium und Natrium — Heptaruthenaten Verbinbindungen wie: $K_2O.6Ru_2O_5$ und $Na_2O.3Ru_2O_5$ erhalten.

—

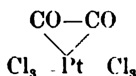
Von den neueren Untersuchungen über die Metalle Osmium, Iridium und Platin interessieren uns vor allem die Arbeiten von W. Pullinger[2]), sowie F. Mylius und Förster[3]) über die Platin-Kohlenoxyd-Verbindungen. Pullinger beobachtete, als er zur Darstellung der Schützenberger'schen Verbindung von Platinchlorür mit Kohlenoxyd[4]) Platinschwamm auf 250° zuerst im Chlorstrome, dann im Kohlenoxydstrom erhitzte, das Auftreten einer geringen Quantität einer nicht flüchtigen, in der Hitze lebhaft roten, in der Kälte kanariengelben, krystallisierten Substanz. Dieselbe ist luftbeständig, in Wasser löslich; stark erhitzt entwickelt sie Chlor und Phosgen. Empierisch zeigte sich diese Verbindung zusammengesetzt als: $PtCl_6C_2O_2$; die Analyse wies somit auf eine Verbindung aus Platinchlorür Kohlenoxydchlorid: $PtCl_2.2COCl_2$:



hin. Entsprechend den Schützenberger'schen Formeln[5]):



für die von ihm dargestellten Platinkohlenoxydverbindungen könnte man auch mit Pullinger[6]) die Verkettung



annehmen, wo dann das Platin, wie das Nickel in der von Mond, Langer und Quincke[7]) entdeckten Verbindung:



1) Compt. rend. (1891) **113**, 694—697.
2) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2291 und Chem. Soc. (1891) I, 598—604.
3) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2434 und 3751.
4) Siehe Ann. chim. phys. [4] **21**, 350; Lieb. Ann. **8** Suppl. 242 (1868).
5) Lieb. Ann. **8** Suppl. 253 (1868).
6) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2292.
7) Ber. chem. Ges. (1890) **23**, 628.

entsprechend der Stellung des Metalles in der achten Gruppe achtwertig erscheint (s. o.).

Die Verbindung $PtCl_2.2COCl_2$ wurde von Pullinger als Phosgenplatinchlorür bezeichnet. Ferner untersuchte derselbe Autor eingehender die Eigenschaften der Schützenberger'schen Verbindungen: Carbonylchloroplatinit — $COPtCl_2$(Schmelzp. 195°) —, Dicarbonylchloroplatinit — $C_2O_2PtCl_2$ (Schmelzp. 142°) —, Sesquicarbonylchloroplatinit — $C_3O_3Pt_2Cl_4$ (Schmelzp. 130°) —.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platinbromür verläuft nach Pullinger ähnlich wie diejenige auf Platinchlorür; es wurde hierbei ein im Mittel bei 177.7° schmelzendes Kohlenoxydbromplatinit — $PtBr_2CO$ — in roten Nadeln gewonnen. Die Verbindung ist gegen Luftfeuchtigkeit viel weniger empfindlich als das entsprechende Chlorür; wässerige Lösungen zersetzen sich jedoch. Ferner erhielt Pullinger[1]) durch wechselweises Überleiten von Chlor und Kohlenoxyd über Platinschwamm bei 250° ein Phosgenplatindichlorid — $PtCl_2.2COCl_2$ —. Dasselbe ist eine luftbeständige gelbe, krystallinische Verbindung.

Zu gleicher Zeit mit Pullinger waren F. Mylius und F. Förster[2]) mit dem Studium der Kohlenoxydplatinverbindungen beschäftigt. Diesen Autoren verdanken wir ein eingehendes Studium der Verbindungen des Kohlenoxydplatinchlorides mit Chlorwasserstoff, sowie mit löslichen Chloriden. Derartige Doppelverbindungen mit Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Chlorammonium, Zinkchlorid u. s. w. sind gelb gefärbt, aber in Wasser leicht löslich und durch dieses zersetzbar, so daß die Isolierung dieser Doppelsalze Schwierigkeiten darbot. Mylius und Förster erhielten mit den salzsauren Salzen organischer Basen wohl definierte Verbindungen nach dem Typus $COPtCl_2.RHCl$[3]); durch direkte Vereinigung der Lösungen der salzsauren Verbindungen wurden dargestellt:

1. salzsaures Amylamin-Kohlenoxydplatinchlorid, goldgelbe Krystallblättchen, gut umkrystallisierbar aus Chloroform, Schmp. 184°;

2. salzsaures Anilin-Kohlenoxydplatinchlorid, fettglänzende gelbe Blättchen, Schmp. 210—212°;

3. salzsaures Pyridin-Kohlenoxydplatinchlorid, durchsichtige, goldgelbe Prismen von starkem Glanze, umkrystallisierbar aus verdünnter Salzsäure;

4. salzsaures Chinolin-Kohlenoxydplatinchlorid, krystallisiert aus Salzsäure in hellgelben Nadeln, leicht löslich in Alkohol- und Essigäther, Schmp. 166°.

1) Chem. Soc. (1891) I, 598—604.
2) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2424.
3) R soll die einsäurige Base bedeuten.

Nach Mylius und Förster gaben diese Kohlenoxydplatinverbindungen das Kohlenoxyd quantitativ beim Übergießen mit Cyankalium ab, so daß sie bei dieser Reaktion entsprechend der Gleichung:



$$COPtCl_2 + 4KCN = K_2Pt(CN)_4 + 2KCl + CO$$

gespalten werden. Erhitzt man ferner salzsaures Kohlenoxydplatinchlorid im Bromwasserstoffstrom, so erhält man nach dem Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Benzol das auch schon von Pullinger beschriebene Kohlenoxydplatinbromid (siehe oben). Auch dieses giebt mit den Bromiden anorganischer und organischer Basen zum Teil prächtig krystallisierende Doppelsalze. Dampft man Kohlenoxydplatinchlorid mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure ein und zieht den Rückstand mit heißem Benzol aus, so scheidet sich aus diesem beim Erkalten reines Kohlenoxydplatinjodid — $COPtJ_2$ — in Form von roten, mit violettem Oberflächenschimmer versehenen, stabförmigen Krystallen ab. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 140—150°. Mit löslichen Jodiden liefert es leicht Doppelverbindungen nach Analogie der Chlordoppelsalze.

Dem Kohlenoxydplatinchlorid entsprechende Cyanide, oder Rhodanide konnten nicht sicher isoliert werden, jedoch wurde ein Doppelsalz $COPt(CNS)_2.KCNS$ gewonnen. Ebenso wurde die Existenz eines Kohlenoxydplatinsulfides, das entsprechend der Gleichung



$$COPtCl_2 + H_2S = COPtS + 2HCl$$

erhalten wurde, sowie diejenige eines Kohlenoxydplatinoxyds von Mylius und Förster nachgewiesen.

In einer zweiten Abhandlung berichtet F. Förster[1]) über weitere Beobachtungen bezüglich der Einwirkung von Basen auf Kohlenoxydplatinverbindungen, und es sei hierdurch auf jene Mitteilungen über eine fernere Anzahl schöner Doppelverbindungen aus diesem Gebiete hingewiesen.

Zwei neue krystallisierte Verbindungen des Platinchlorides mit Salzsäure erhielt Léon Pigeon[2]) aus der gewöhnlichen Platinchlorwasserstoffsäure — $PtCl_4.2HCl.6H_2O$ — und zwar 1. $PtCl_4.2HCl.4H_2O$ als zerfließliche, gelbe, mikrokrystalline Fällung beim Versetzen einer sehr konzentrierten Lösung von $H_2PtCl_6.6H_2O$ mit einem Überschuß von Schwefelsäure. $2PtCl_4.HCl.2H_2O$ durch Stehenlassen von Platinchlorwasserstoffsäure bei 100° im Vakuum neben geschmolzenem Ätzkali während einer Zeit von zwei bis drei Tagen. Es bildet hierbei eine rötlichbraune Krystallmasse, welche durch Erhitzen auf 200° in $PtCl_4$ und oberhalb 220° in $PtCl_2$ übergeht.

Ein Fluorid des Platins wurde von H. Moissan[3]) durch

---

1) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 3751.
2) Compt. rend. (1891) **112**, 1218—1220.
3) Bull. soc. chim. (1891) [3] **5**, 454.

Einwirkung von Phosphorpentafluorid auf Platinschwamm wahrscheinlich erhalten. PFl_5 greift bei Rotglut sorgfältig gereinigten Platinschwamm an und bildet eine krystallinische, durch Luftfeuchtigkeit zersetzbare Substanz. Dieselbe schmilzt bei schwachem Erhitzen und dissociiert bei höherer Temperatur, wie es scheint, in freies Fluor und Platin. Die Substanz ist nach Moissan wahrscheinlich die dem Schützenberger'schen Phosphorplatinchlorid — $PCl_3.PtCl_2$ — analoge Fluorverbindung.

Ein gesondertes Gebiet umfassen ferner die Arbeiten von M. Vèzes [1]), welcher die brom- und stickstoffhaltigen, beziehungsweise jod- und stickstoffhaltigen Platinverbindungen näher untersuchte. Zunächst studierte Vèzes die Einwirkung vom Brom auf eine konzentrierte Lösung von Kaliumplatonitrit —$K_2Pt(NO_2)_4$. In der Kälte fällt: Kaliumplatibromonitrit — $Pt.4NO_2.K_2.Br_2$ —, ein feurig gelbes, krystallines Pulver, das leicht in warmem Wasser löslich ist, aus. Die gelbe, wässerige Lösung, längere Zeit auf 80° erhitzt, wird lebhaft rot unter Entweichen von nitrösen Dämpfen; die Flüssigkeit liefert dann beim Verdunsten: Kaliumplatibromonitrosonitrit —$PtBr_3.NO.2NO_2.K_2$. Ferner zeigt Vèzes, wie die Verbindungen, welche zwischen dem $Pt(NO_2)_4K_2$ und den Halogenverbindungen $PtCl_4$[bez. Br_4]K_2Cl_2[bez. Br_2] liegen, in warmer Lösung leicht unter Stickstoffabgabe in die Endglieder der Halogenverbindungen dieser Reihe übergehen, wie ferner die Jodide sich jedoch umgekehrt verhalten, indem hier das Kaliumplatonitrit beständiger ist, als das Jodoplatinat.

In bezug auf das Platin liegt aus dem vergangenen Jahre schließlich noch eine Untersuchung von A. Rosenheim [2]) über die Einwirkung von Platinoxydhydrat auf wolframsaure Salze vor. Hierdurch wurden weitere Belege für die Natur des Platinoxydhydrates gegeben. Rosenheim berichtet hierüber: Das Platinoxydhydrat ist eine außerordentlich schwache Säure (der Thonerde vergleichbar), die nur basischen Salzen gegenüber als solche auftritt, neutralen und sauren Salzen gegenüber aber selbst als Basis fungiert. Daher bildet sie Salze, die als komplexe zu bezeichnen wären, z. B. nur mit normalen (alkalisch reagierenden) Wolframiaten; in Parawolframiaten und Metawolframiaten löst sie sich als Basis auf und bildet den Eigenschaften anderer derartiger Platinsalze z. B. des schwefelsauren Platinoxydes entsprechend sehr leicht zersetzliche, schlecht charakterisierte Verbindungen.

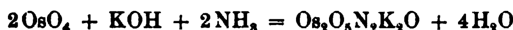
Sehr interessant sind die Untersuchuugen von W. Palmaer [3]) über Iridiumammoniakverbindungen, durch welche gezeigt ist, daß

1) Compt. rend. (1891) **112**, 616—619 und **113**, 696—698.
2) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2397.
3) Ber. chem. Ges. (1891) **24**, 2090.

Roseoiridiumverbindungen in der That existieren. Die Roseoiridiumverbindungen sind wie die entsprechenden Roseorhodiumsalze fast farblos und der Name „Roseo“ deshalb wenig zutreffend. Aus diesem Grunde hatte Palmaer auch z. B. den Namen „Pupureoiridium“ gegen „Iridiumpentamin“ vertauscht. Da die „Roseo“verbindungen sich dadurch von der „Purpureo“-(Pentamin-)Reihe unterscheiden, daß die ersteren 1. Mol. Wasser enthalten, so wählt Palmaer in geschickter Weise für die Roseoverbindungen bis auf weiteres den Ausdruck „Aquopentaminverbindungen“. Durch das Wort „Aquo“ soll hervorgehoben sein, daß das Wasser ein wesentlicher Bestandteil des Radikales ist; durch diese Bezeichnung wird der Gedanke, daß das Wasser als Hydrat-, oder Krystallwasser zugegen ist, ausgeschlossen. Wäre es Hydratwasser, so könnte man die Verbindungen „Hydrate“ nennen, während man das Krystallwasser im Namen einer Verbindung nicht besonders zu bezeichnen pflegt.

Die Iridiumaquopentaminsalze wurden von Palmaer im allgemeinen nach der von Jörgensen zur Darstellung der Aquopentaminsalze des Rhodiums beschriebenen Methode [1]) dargestellt, jedoch mußte eine Reihe von geeigneten Modifikationen angewandt werden. Es wurden erhalten: Iridiumaquopentaminchlorid — $Jr(NH_3)_5OH_2Cl_3$ — weiße salmiakähnliche Aggregate, spez. Gew. 2.494, sehr leicht in Wasser löslich; Iridiumaquopentaminbromid — $Jr(NH_3)_5OH_2Br_3$ — etwas schwerer als das Chlorid in Wasser löslich, spez. Gew. = 3.02; Iridiumaquopentaminnitrat — $Ir(NH_3)_5OH_2(NO_3)_3$ — besteht aus kleinen, fast rechtwinkeligen, rhombischen Kryställchen, spez. Gew. = 2.46. Ferner wurden die Reaktionen dieser Verbindungen in mannigfaltiger, interessanter Weise studiert.

In bezug auf das Osmium liegen Arbeiten von Joly, sowie vor allem von Seubert vor. A. Joly [2]) fand bei Untersuchungen über die Osmiamsäure und ihre Salze, daß beim Einlaufen von Überosmiumsäure in Kalilauge und Ammoniak sich das Kaliumsalz der Osmiamsäure nach der Gleichung:



$$2OsO_4 + KOH + 2NH_3 = Os_2O_5N_2K_2O + 4H_2O$$

bildet. Dieses Salz krystallisiert in hellgelben Quadratoktaëdern. Joly betrachtet die Osmiamsäure als erstes Anhydrid der Verbinbindung $Os(NO)(OH)_3$.

Sehr wichtig sind die Arbeiten von Karl Seubert über das Atomgewicht des Osmiums und das der Platinmetalle im allgemeinen, womit wir unseren Rückblick auf die anorganischen Forschungen des letzten Jahres abschließen wollen. — Schon vor vier

1) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **27**, 452—453.
2) Compt. rend. (1891) **112**, 1442—1444.

Jahren hatte Seubert durch vorläufige Versuche[1]) gezeigt, daß das Atomgewicht des Osmiums in der That weit unter dem bis dahin gültigen Werte 198, und zwar etwa bei 191 liegt. Unter Benützung größerer Hilfsmittel führte Seubert[2]) jetzt durch sorgfältige Analyse größerer Mengen von Kaliumosmiumchlorid und Ammoniumosmiumchlorid Äquivalentbestimmungen aus, welche für das Atomgewicht des Elementes den Wert Os = 190.3 (O = 15.96) ergiebt.

Halten wir mit K. Seubert[3]) einen Rückblick auf die Geschichte der Atomgewichte in der Gruppe der Platinmetalle, so sehen wir, wie noch zu Anfang des Jahres 1878 auf Grund der damals geltenden Atomgewichte den Platinmetallen, dem Silber und Gold die nachfolgende Stellung im periodischen System zuzuweisen war:

Ruthenium Ru = 103,5	Rhodium Rh = 104,1	Palladium Pd = 106,2	Silber Ag = 107,66
Gold Au = 196,2	Iridium Ir = 196,7	Platin Pt = 196,7	Osmium Os = 198,6

Unzweifelhaft bestand aber eine engere Verwandtschaft zwischen den Eigenschaften der Elemente Ruthenium und Osmium, Rhodium und Iridium, Palladium und Platin, Silber und Gold, weshalb nach den dem periodischen Gesetze zu Grunde liegenden Prinzipien eine andere Reihenfolge in den Größen der Atomgewichte, vornehmlich der schwereren Metalle in dem Sinne Os < Jr < Pl < Au angenommen werden mußte.

Diese Forderungen der Theorie haben sich im Laufe der Jahre auf das Glänzendste als richtig erwiesen. Es wurden Untersuchungen von K. Seubert über die Atomgewichte des Platins[4]), Osmiums[5]), Rhodiums[6]), von W. Halberstadt[7]) und W. Dittmar und J. M. 'Arthur[8]) über das Platinatomgewicht, von G. Krüss[9]), sowie E. Thorpe und A. P. Laurie[10]) über das Atomgewicht des Goldes, von A. Joly[11]) über das Ruthenium — und von E. H. Keyser[12]) über das Palladiumatomgewicht ausgeführt und infolge dieser größe-

1) Ber. chem. Ges. (1888) **21**, 1839.
2) Lieb. Ann. (1891) **261**, 257—272.
3) Lieb. Ann. (1891) **261**, 272—279.
4) Lieb. Ann. (1881) **207**, 1, sowie Ber. chem. Ges. **14**, 865 u. **21**, 2179.
5) Ber. chem. Ges. (1889) **21**, 1839 u. Lieb. Ann. (1891) **261**, 257.
6) Lieb. Ann. (1890) **260**, 314.
7) Ber. chem. Ges. (1884) **17**, 2962.
8) Transact. of the Roy. Soc. of Edingbourgh **33**, 561.
9) Lieb. Ann. **238**, 30 u. **238**, 248; Ber. chem. Ges. (1887) **20**, 205.
10) Chem. Soc. Trans. (1887) 565; Ber. chem. Ges. (1887) **20**, 3036.
11) Compt. rend. (1889) **108**, 946.
12) Amer. Chem. Journ. **11**, 398; Chem. News **59**, 262.

ren Anzahl von Untersuchungen ist die Reihenfolge der Atomgewichte der Edelmetalle im natürlichen System der Elemente nunmehr in der That die folgende geworden:

Ruthenium Ru = 101,4	Rhodium Rh = 102,7	Palladium Pd = 106,35	Silber Ag = 107,66
Osmium Os = 190,3	Iridium Ir = 192,5	Platin Pt = 194,3	Gold Au = 196,7

Diese experimentelle Bestätigung der von der Theorie in bezug auf die Reihenfolge obiger Atomgewichte gestellten Forderungen ist jedenfalls als wichtige Stütze für die Richtigkeit des dem natürlichen System der Elemente zu Grunde liegenden Gedankens anzusehen.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

„Das höchste und letzte Ziel aller chemischen Forschung muß die Entwickelung der chemischen Statik und Mechanik sein, die Lehre vom Gleichgewicht der chemischen Kräfte und der Bewegung der Materie unter ihrem Einfluß.“ 1)

An der Erreichung dieses Zieles hat die organische Chemie mitzuwirken und, wenn wir nun alljährlich eine Umschau halten wollen über die „wichtigsten Forschungsergebnisse“, so wird für die Beurteilung der „Wichtigkeit“ in erster Linie maßgebend sein müssen, ob dieselben eine weitere Annäherung an unsere letzten Ziele herbeigeführt haben. Darüber die Entscheidung zu treffen, wird aber dem Zeitgenossen, der selbst inmitten der Tagesarbeit steht, außerordentlich schwierig sein und so möge denn gleich von vornherein der Appell an die Nachsicht der geehrten Leser ergehen. Der Inhalt der folgenden Blätter soll ja dazu beitragen, die Kenntnis der einzelnen Spezialgebiete der Allgemeinheit der Chemiker mit vermitteln zu helfen, und das Bedürfnis, gerade auf dem Gebiet der so unheimlich rasch vorwärts drängenden organischen Chemie zusammenfassende Darstellungen der neuesten Resultate zu erhalten, ist schon an anderen Stellen mehrfach empfunden und zum Teil befriedigt worden. Davon geben die alljährlich im „Chemischen Centralblatt“ erscheinenden Übersichten, ferner die neuerdings eingeführten „Vorträge“ in der deutschen chemischen Gesellschaft Kunde. In der letzteren haben wir bis jetzt 1) die Entwickelung der Stereochemie 2); 2) die Synthesen in der

1) Lothar Meyer, Einleitung zur ersten Auflage der „modernen Theorien der Chemie“ p. 2.

2) Victor Meyer, Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 567.

Zuckergruppe[1]); 3) Terpene und Kampher[2]) in zusammenhängender Weise kennen gelernt. Aber eine große Zahl von wichtigen Experimentaluntersuchungen und von theoretischen Erörterungen, die für den Fortschritt unserer Wissenschaft von nicht minderer Bedeutung sind, finden sich in einer Weise in der Litteratur zerstreut vor, daß es wohl dankenswert erscheinen mag, auch diese zu einem Ganzen jahrweise zu ordnen und zu gruppieren. Gerade bei dieser Arbeit werden die Lücken, welche unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der organischen Chemie noch aufweisen, in das hellste Licht gerückt und mancher dadurch veranlaßt werden, bei der Verfolgung seiner eigenen Gedanken auch die Bedürfnisse seiner Mitarbeiter zu berücksichtigen. So sollen denn die folgenden Blätter zugleich das Band darstellen, mit dem die Teile, die der einzelne in der Hand hat, zum Nutzen unserer Wissenschaft mit einander verknüpft werden. In der Art und Weise, wie wir unsere Forschungsergebnisse den Fachgenossen mitteilen, werden wir wohl sobald eine Änderung nicht eintreten lassen, obwohl hier manches verbesserungsfähig wäre. So mögen denn auch in dieser Beziehung die folgenden Zusammenstellungen eine Art Ausgleich dafür bringen, daß so Vieles in kurzen abgerissenen, in vorläufigen Mitteilungen, in Nachträgen u. s. w. erscheint. Die Lebhaftigkeit der chemischen Publikationen läßt gewiß nichts zu wünschen übrig, und der Umstand, dass so häufig von verschiedenen Seiten über dasselbe Thema gearbeitet wird, kann für die Wissenschaft selbst nur von Nutzen sein, wenn er auch dem einzelnen manchmal Unannehmlichkeiten und Mißmut über die verlorene Zeit und Mühe bereitet. „Si duo faciunt idem, non est idem;" das haben gerade wir Chemiker doch schon recht oft erlebt. So hätten wir uns denn mit der Art unserer Publikationen abgefunden und wollen, ehe wir auf die Berichterstattung über das Jahr 1891 eingehen, noch ein wenig in groben Zügen die gegenwärtige Art der Forschung auf dem Gebiet der organischen Chemie skizzieren.

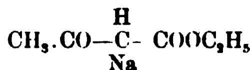
Der einzelne ist zur Zeit noch nicht im stande, durch seine Arbeiten Beiträge zu liefern, welche in direkter Weise eine Annäherung an die eingangs erwähnten letzten Ziele aller chemischen Forschung gestatten und daher werden wir zunächst die „Chemischen Probleme der Gegenwart"[3]) ins Auge zu fassen haben. Wie wir auch dieselben zu lösen in Angriff nehmen, stets trachten wir danach, bestimmte chemische Individuen darzustellen und die Art der Darstellung derselben — die Reaktionen — aufzuklären. Wann haben wir es aber wirklich mit einem Individuum, d. h. einer nicht mehr weiter zerlegbaren organischen Verbindung zu thun? Die Überein-

1) E. Fischer, Ber. der deutsch. chem. Ges. 23, 2114.
2) O. Wallach, Ber. der deutsch. chem. Ges. 24, 1525.
3) Victor Meyer, Vortrag, Heidelberg 1890. C. Winter.

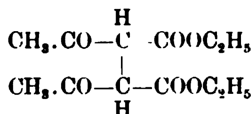
stimmung der quantitativen Zusammensetzung mit einer „Formel“ allein entscheidet angesichts der „Isomerie“ nicht mehr genügend. Die Frage der Feststellung der Molekulargröße ist zwar in den letzten Jahren bedeutend weiter vorgeschritten, allein für eine grosse Zahl von Verbindungen sind wir auch heute noch nicht im stande, die richtige Molekulargröße mit Sicherheit zu beweisen. Denn aus der Molekulargröße im gelösten auf die im krystallinischen Zustand zu schließen, ist nicht einwurfsfrei. So soll das Beispiel der Traubensäure uns vorführen, daß die letzte Entscheidung darüber, ob diese Säure ein chemisches Individuum oder ein Gemisch von Rechts- und Linksweinsäure ist, noch aussteht. Ferner müssen wir daran denken, daß ein anderer Umstand, den wir als Kriterium der „Reinheit“ einer Verbindung anzuführen pflegen, auch in vielen Fällen nicht unantastbar ist: die Konstanz der Siede- und Schmelzpunkte. Strukturisomere Verbindungen zeigen allerdings immer eine Differenz der Siedepunkte, aber nicht immer eine solche der Schmelzpunkte. Betrachten wir z. B. die verschiedenen Kork- und Pimelinsäuren [1]), so erkennen wir sofort die Unsicherheit, welche hier noch obwaltet. Würden je bei einer Reaktion die Korksäure (Schmp. 140°), die p-Dimethyladipinsäure (Schmp. 140°) und die Äthyldimethylbernsteinsäure (Schmp. 139°) nebeneinander erhalten werden, so wäre das Kriterium des konstanten Schmelzpunktes bei der Zerlegung des Gemisches durch fraktionierte Krystallisation vollständig unzureichend. Das muß uns bedenklich machen und es können angesichts dieser und ähnlicher Thatsachen nun Zweifel darüber entstehen, ob nicht so manche organische Verbindung mit der Zeit noch in mehrere zerlegt werden könnte. Dann würden in vielen Fällen Isomere auftreten, für die die herrschenden Theorieen keine Erklärung geben. In dem angeführten Falle hat ein anderes Mittel dazu geführt, um die im übrigen so ähnlichen Verbindungen voneinander zu unterscheiden: außer der Verschiedenheit im Verhalten beim Erhitzen, war es namentlich die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens, welche hier wie bei anderen Gruppen die trefflichsten Dienste geleistet hat. Abgesehen davon aber, daß diese letztere Bestimmung wieder nur bei Säuren angewendet werden kann, hat sie auch noch eine gewisse Unzulänglichkeit, denn bei größeren Molekularkomplexen werden die Unterschiede immer geringer. Es muß daher die Forderung erhoben werden, noch andere Eigenschaften der organischen Verbindungen genauer anzugeben, wenn wir den Anspruch auf die „Individualität“ einer Verbindung erheben wollen. Um die Löslichkeit und die Krystallform zu bestimmen, brauchen wir aber bekanntlich mehr Material, als in den meisten Fällen dem Chemiker zur Verfügung steht. So sind wir denn häufig in die Lage versetzt, um hierauf bezügliche

1) C. A. Bischoff, Berichte der deutschen chem. Ges. **23**, 3407, 3413.

Angaben machen zu können, unter Aufwendung größerer Mengen von Ausgangsmaterial manche Reaktionen wiederholen zu müssen, eine nicht gerade sehr anregende Beschäftigung, und wenn wir hier zu einem praktischen Schlusse kommen wollen, so müssen wir die Klage darüber erheben, daß im allgemeinen mit einer zu geringen Menge von Material gearbeitet wird. Dieser beklagenswerte Umstand, den gewiß jeder selbst schon lebhaft empfunden hat, birgt noch eine andere mißliche Konsequenz: In den meisten Fällen gelingt es nicht, den thatsächlichen quantitativen Verlauf einer Reaktion aufzuklären. Die Ausbeuten! Da liegt gar oft die Entscheidung über eine der allerwichtigsten Fragen. Wie oft verläuft die Einwirkung zweier Körper aufeinander der Hauptmenge nach ganz anders, als dies aus den Publikationen hervorzugehen scheint: nur die leicht faßbaren Produkte, mögen dieselben auch quantitativ noch so sehr zurückstehen, geben die Anhaltspunkte zur Aufklärung der betreffenden Umsetzung. So kam es denn, daß in früheren Zeiten so manche Nebenprodukte, die gerade die Hauptprodukte waren, übersehen worden sind, so kommt es noch jetzt, daß selbst in Fällen, wo im Laufe der Zeit große Mengen von Material aufgewendet worden sind, höchst wichtige Fragen unbeantwortet blieben. Ob sich hier nicht durch ein Zusammenfassen, aber ein solches praktischer Natur, auch Abhilfe schaffen ließe? Wie oft hat die Technik Nebenprodukte, die für ihre Zwecke wertlos waren, dem wissenschaftlich arbeitenden Chemiker zur Verfügung gestellt und wie oft hat er daraus wertvolle Produkte noch zu isolieren vermocht. Ich erinnere nur an die Entdeckung der zweiten Zimmtsäure (s. u.). Auch in den wissenschaftlichen Laboratorien geht so manches verloren. Für den einzelnen ist es zu wenig, um sich damit abzuquälen, es wird schließlich weggegossen. Wenn man aber eine „Zentralsammelstelle" hätte, würde das nicht in vielen Fällen von großem Vorteil sein? Ich will hier nur einen Spezialfall anführen. Wie oft mag in den verschiedenen Laboratorien schon der Acetsuccinsäureester aus Natriumacetessigester und Jod dargestellt worden sein? Man hat immer nur den einen Körper aus der Reaktionsmasse isoliert. Die Ausbeute ist keine quantitative. Was steckt in den Mutterlaugen? Sie könnten das Material bieten, um eine der wichtigsten Fragen der Stereochemie zu entscheiden. Der Natriumacetessigester enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom:



der Diacetsuccinsäureester deren zwei:



Bei der Bildung der neuerdings zahlreich aufgefundenen Isomeren-Paare vom letzteren Typus war immer eine beträchliche Höhe der Temperatur mit im Spiele. Es fragt sich nun, bilden sich solche Isomere auch bei Reaktionen, die bei niedriger Temperatur verlaufen? Dann müßte in den für wertlos angesehenen Mutterlaugen der zweite Diacetsuccinsäureester gefunden werden können. Das Angeführte wird genügen, um den Satz gerechtfertigt erscheinen zu lassen: wir müssen den quantitativen Verlauf der Reaktionen auch in der organischen Chemie mehr und mehr berücksichtigen, wenn wir wirklich einen Einblick in das Wesen der Reaktionen gewinnen wollen. —

Endlich sei noch eine kurze Bemerkung gestattet über die Art der chemischen „Beweisführung". Viele Arbeiten haben den speziellen Zweck, die Konstitution eines bestimmten Körpers aufzuklären. Hierbei spielt die Synthese desselben aus Substanzen von bekannter Konstitution eine große Rolle. Wenn A—B—Cl + Na—B—A mit einander unter Bildung von Cl Na reagieren und das erhaltene neue Derivat die Zusammensetzung A—B—B—A aufweist, so schließen wir, daß hier in der That B mit B verbunden ist, und doch haben sich gerade in der neueren Zeit die Fälle gemehrt, bei welchen ein derartiger Schluß sich als nicht gerechtfertigt erwies. Sind nun in der That für den vorliegenden Fall stärkere Gründe vorhanden, aus denen man der Substanz die Formel A—B—A—B zuerkennen muß, so kommen die Begriffe „Umlagerung", „Atomverschiebung" u. a. in Anwendung. Das Ungenügende derartiger Erklärungsversuche lag den Chemikern nahe, und so ist man denn in der That gerade in der letzten Zeit denjenigen Prozessen, die man als „Umlagerungen" zu bezeichnen pflegte, energisch zu Leib gerückt. Die Signatur, welche der gegenwärtigen Forschung auf dem Gebiet der organischen Chemie aufgedrückt zu sein scheint, läßt sich vornehmlich dahin charakterisieren, daß die Synthese vorwaltet, daß die Begleiterscheinungen der Bildung neuer Körper mehr und mehr Berücksichtigung finden, daß bei der Entdeckung neuer Substanzen auf ihre Individualität mehr und mehr Rücksicht genommen wird und daß bei dem Suchen nach neuen Reaktionen die Überlegungen, welche aus den stereochemischen Grundsätzen hervorgehen, immer mehr zur Bedeutung gelangen. So sind wir, zumal ja auch schon einige schüchterne Anfänge zu verzeichnen sind betreffs der Bahnen, welche die Atome innerhalb der Molekel wandeln, in der That so weit vorgedrungen, daß wir unsere von Laplace[1]) hervorgehobene Unwissenheit allmählich verringern und damit hoffentlich einmal dahin kommen, darüber eine exakte Vorstellung uns zu bilden, ob in der That die „Kurve, welche ein einziges Atom beschreibt, ebenso fest bestimmt ist, wie die Bahn eines Planeten".

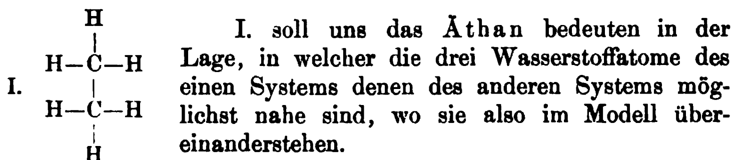
1) Essai philosophique sur les probalitités. Paris 1816, p. 6.

Die herrschende Strukturtheorie wurde durch die Untersuchungen im abgelaufenen Jahre nicht erschüttert, im Gegenteil hat dieselbe neue Stützen dadurch gewonnen, daß sie sich entwickelungsfähig zeigte und daß viele der Forderungen der auf der Basis der Strukturchemie aufgebauten Stereochemie durch die Experimente befriedigt worden sind. Auch das Dogma von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs blieb im alten Glanze bestehen. So zahlreich die neu dargestellten Verbindungen des Kohlenstoffs sind, so hat doch keine wesentlich neue Eigenschaften oder Funktionen des Kohlenstoffatoms selbst ergeben. Aber es muß hervorgehoben werden, daß auch die schwachen Punkte, welche wir in der Struktur- und Valenzlehre kennen, noch immer nicht aufgeklärt sind: CO haben wir, CH_2 haben wir nicht; wenn wir es darstellen wollen, erhalten wir $CH_2 : CH_2$, wo bleibt die für den ersten Fall analoge Verbindung CO : CO? wo bleibt $CO : CH_2$? Ebenso fehlt in der Reihe CO, CO_2 : CS, COS, CS_2 die Verbindung CS. An diese Probleme hat sich im Berichtsjahr niemand gemacht, und wir werden wohl noch einige Zeit auf die Beantwortung der Frage zu warten haben, warum gewisse Verbindungen, deren Existenz die Struktur- und Valenzlehre erwarten läßt, nicht zu erhalten sind. Existieren sie überhaupt nicht? Oder existieren sie nur unter Bedingungen, welche wir seither noch nicht haben herbeiführen können? Wenn sie überhaupt nicht existieren, so müssen wir die Gründe dafür auffinden, und die Anfänge dazu, solche zu suchen sind in der That gemacht worden, da sich die Chemiker mehr und mehr mit den Gleichgewichtsbedingungen, den Gleichgewichtslagen der Atome in den Molekeln beschäftigen. „Stabile und labile Formen" spielen schon eine große Rolle. Hoffen wir, daß die Grundbegriffe der Mechanik mehr und mehr bei den Chemikern zu Recht kommen. Diesem Ziele scheinen wir in der That zuzutreiben und wenn wir auch zur Zeit die Begriffe der „Affinität", des „positiv und negativ" nicht entbehren können, so hat uns das abgelaufene Jahr doch Erscheinungen gebracht, bei welchen dieselben als nicht mehr alleinherrschend aufgetreten sind, bei denen „Entfernungen, Anziehungen und Abstoßungen" im mechanischen Sinne eine nicht mehr zu leugnende Bedeutung aufweisen.

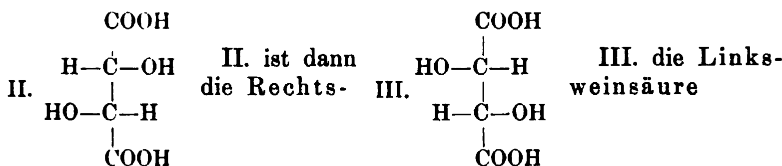
Vorläufig erscheint allerdings das Bild einer chemischen Verbindung uns noch im Ruhezustand und noch ist kein „Anschütz'scher Schnellseher" für die Chemiker erfunden worden, um uns in objektiver Weise die einzelnen Phasen der Atombewegungen zu demonstrieren. Die Bedeutung der Bewegung jedoch, als deren Resultat wir gewisse Reaktionen vorfinden, wird mehr und mehr anerkannt, und es läßt sich wohl auch voraussagen, dass nur bei der Rücksichtnahme auf die Bewegungen diejenigen Erscheinungen, für welche die modernsten Theorien keine befriedigende Erklärung geben, endlich erfaßt und verstanden werden können. Dahin gehört namentlich das

Kapitel über die Umlagerung geometrisch-isomerer Substanzen, von welchem sich die größten Erfolge für den weiteren Fortschritt unserer Wissenschaft erwarten lassen und dem sich im vergangenen Jahre eine namhafte Reihe von Chemikern zugewendet hat. So wollen wir denn mit diesem das erste Spezialkapitel unserer Berichterstattung eröffnen, um zugleich damit der Behandlung einer der brennenden Tagesfragen näherzutreten. Zuvörderst aber wollen wir uns in Kürze darüber orientieren, bei welcher Art von organischen Verbindungen umlagerungsfähige Isomere überhaupt aufgefunden worden sind.

Geometrisch-isomere Substanzen müssen durch verschiedene Konfigurationssymbole dargestellt werden können. Bekanntlich sind die Verschiedenheiten dieser Bilder nur zu erkennen, wenn wir uns dieselben im Raume vorstellen. Die Benützung von Modellen und die graphische Darstellung derselben bietet für den Berichterstatter manche Unbequemlichkeiten. Wir wollen daher für die Schreibweise der gesättigten Verbindungen die auch für größere offene Ketten brauchbare Darstellungsweise von Emil Fischer[1]) benutzen und den folgenden Strukturbildern die Bedeutung von Raumformeln beilegen:

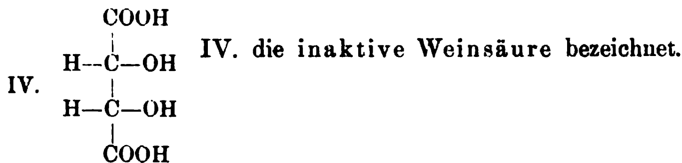


I. soll uns das Äthan bedeuten in der Lage, in welcher die drei Wasserstoffatome des einen Systems denen des anderen Systems möglichst nahe sind, wo sie also im Modell übereinanderstehen.



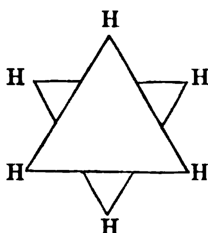
II. ist dann die Rechts- III. die Linksweinsäure

während

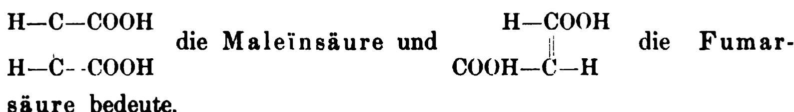


IV. die inaktive Weinsäure bezeichnet.

1) Berichte der deutschen chem. Ges. **24**, 2683.



Für den Fall, in welchem die Wasserstoffatome des Äthans sich in möglichster Entfernung voneinander befinden, sei das nebenstehende Symbol[1]) gewählt, während die Schreibweise der ungesättigten Verbindungen in der seither üblichen Form beibehalten werden möge, so daß also



die Maleïnsäure und die Fumarsäure bedeute.

Bekanntlich ist es einer der Hauptsätze der Stereochemie, daß Körper mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom in einer rechtsdrehenden und linksdrehenden Modifikation existieren müssen und daß die auf synthetischem Wege erhaltene inaktive Modifikation sich in die aktiven zerlegen lassen müsse. Es giebt nun gewiß Optimisten unter den Chemikern, welche diesen Satz als durch eine hinlängliche Menge von Beispielen erwiesen ansehen. Es giebt aber auch andere, die die allgemeine Richtigkeit des Satzes noch bezweifeln. So sehen wir denn zum großen Nutzen für die Wissenschaft noch zahlreiche Hände mit der Zerlegung der inaktiven Gemische beschäftigt: zum Teil mit, zum Teil ohne Erfolg. Die Erfolglosigkeit derartiger Versuche beweist natürlich noch gar nichts gegen die Richtigkeit des Satzes. Müssen wir doch zugeben, daß es sehr unwahrscheinlich ist, mit den drei uns zur Verfügung stehenden Methoden alle die so mannigfach variierenden Komplexe organischer Verbindungen gleichmäßig zu alterieren. Die Methode, hemiëdrische Krystalle zu züchten, ist in den allerseltensten Fällen anwendbar, da eben nur wenige Körper eine genügende Krystallisationstendenz zeigen. Die zweite Methode, optisch aktive Basen zur Zerlegung von inaktiven Säuren und umgekehrt aktive Säuren zur Zerlegung inaktiver Basen anzuwenden, läßt sich nur bei diesen Körperklassen durchführen. So ist denn eigentlich die einzige erweiterungsfähige Methode jene, welche darauf beruht, dass man einen Teil der inaktiven Substanz durch Mikroorganismen zerstören läßt. In vielen Fällen haben jedoch diesbezügliche Versuche aus dem Grund zu keinem Resultate geführt, weil die Mikroorganismen nur im stande sind sich mit verhältnismäßig einfachen organischen Verbindungen abzufinden. So zeigte z. B. Penicillium glaucum nur bei der Bernsteinsäure und der Monomethyl- sowie Monoäthylverbindung starke Vegetation und Fruktifikation, bei den Homologen dieser

1) C. A. **Bischoff**, ibid. p. 1087.

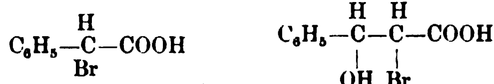
Säure blieben die Lebenserscheinungen [1]) aus. Durch Auffindung neuer Mikroorganismen können dann derartige Spaltungsversuche aufs neue angestellt werden. So ist es endlich ganz am Schluß des Jahres 1890 gelungen, die fehlende Milchsäure zu erhalten und obwohl streng genommen das Jahr bekanntlich mit dem Januar beginnt, so bitte ich doch um Indemnität, wenn ich die im Dezember des Vorjahres erschienene Arbeit „über eine neue optisch aktive Modifikation der Milchsäure, durch bakterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten" [2]) hier erwähne. Sind wir das doch der altehrwürdigen Milchsäure, die ja selbst einen Hauptanstoß zur Entwickelung der Stereochemie gegeben hat, gewissermaßen schuldig, ihrer zuerst zu gedenken. Schardinger untersuchte ein Brunnenwasser und fand darin einen Spaltpilz, welcher auf Kohlehydrat-haltigem Nährboden eine lebhafte Gärthätigkeit entwickelte. Der Rohrzucker wurde von dem Pilz zu Milchsäure zersetzt und diese Milchsäure drehte links. Die seither bekannte Aethylidenmilchsäure dreht bekanntlich rechts. Die Eigenschaften des Pilzes interessieren uns hier zunächst nicht weiter. Die neue Milchsäure wurde in das Calciumsalz übergeführt, aus diesem wieder abgeschieden und in das Zinksalz verwandelt. Letzteres stimmt in seinem Aussehen, seiner Löslichkeit in Wasser und in seinem Verhalten zu Reagentien vollständig mit dem paramilchsauren Zink überein und hat wie dieses die Zusammensetzung: $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$. Die aus der wässrigen Lösung des Zinksalzes durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure ist eine hellgelbe Flüssigkeit, schwer beweglich, sauer reagierend, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Das Calciumsalz enthält $4^1/_2$, das Silbersalz $^1/_2$ Molekel Krystallwasser, also ebensoviel wie die Salze der Paramilchsäure. Die Linksdrehung beträgt $\alpha_D = -4.3^0$, während bei der Paramilchsäure $\alpha_D = +3.46^0$ ist. Beim längeren Stehen der Lösung tritt Rechtsdrehung auf, während bekanntlich Wislicenus bei den Lösungen der Rechtssäure nach einiger Zeit linksdrehende Anhydride beobachtet hat. Auch die Salze der neuen Säure drehen rechts. Der Grad der Drehung entspricht sich bei den Zinksalzen beider Säuren recht genau. Endlich ist durch Kombination des Zinksalzes der neuen Säure und des der Parasäure das Salz der inaktiven Säure mit den 3 Molekeln Krystallwasser erhalten worden, dessen Lösungen optisch inaktiv sind. Damit ist festgestellt, daß die Gärungsmilchsäure aus gleichen Teilen von Rechts- und Linkssäure besteht und es bleibt nur noch die Aufgabe zu lösen, aus dem gärungsmilchsauren Kalk die Linkssäure zu isolieren, um die volle Analogie mit der Traubensäure bezw. Mandelsäure herzustellen. Versuche, die inaktive Milchsäure durch

1) C. A. Bischoff, Berichte der deutschen chem. Ges. **24**, 1071.
2) Franz Schardinger, Monatsh. Chem. **11**, 545.

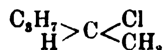
Kulturen von Penicillium glaucum zu spalten, haben das Resultat ergeben, daß in den ersten beiden Monaten bei gutem Wachstum des Schimmelpilzes keine Drehung auftrat, wohl aber im dritten Monat. Linossier[1]), der diese Versuche ausführte, glaubt, daß erst dann eine Auswahl mit größerem Verbrauch der Linksmodifikation eintritt, wenn die Lebensfähigkeit der Pilze infolge des Verbrauchs der Nährsalze oder der Bildung eines Giftes abnimmt.

Fast alle seither bekannt gewordenen optisch aktiven Körper enthalten am asymmetrischen Kohlenstoffatom: Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Es war daher zweifelhaft, da zahlreiche inaktive Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoff bekannt waren, bei denen Halogene an der Asymmetrie teilnahmen, ob letztere überhaupt die optische Aktivität gestatten.

Bekanntlich geht die aktive Äpfelsäure schon bei niedriger Temperatur in inaktive Chlorbernsteinsäure über. Nun hat sich zwar die inaktive Phenylbromessigsäure, welche aus activer Mandelsäure bei Temperaturen nicht über 50° entstand, nicht durch Alkaloidsalze in aktive Derivate spalten lassen[2]),



aber Phenylbrommilchsäure ließ sich durch Cinchonin in eine rechts- und eine linksdrehende Modifikation zerlegen.[3]) Im letzteren Falle könnte aber das hydroxylbindende asymmetrische Kohlenstoffatom allein der Träger der Aktivität sein. Der einzige Fall, der bis jetzt bekannt ist, ist die von Le Bel beobachtete Aktivität des sekundären Amyljodids. Neuerdings hat nun Guye[4]) auch bei dem korrespondierenden Chlorid eine, wenn auch geringe Aktivität beobachtet:

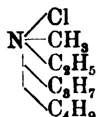


Die Existenz der von der Theorie geforderten beiden activen Modifikationen der Glycerinsäure ist sehr wahrscheinlich geworden, da Percy F. Frankland und W. Frew[5]) aus dem inaktiven Calciumglycerat durch Vergärung mittels Bacillus aethaceticus eine rechtsdrehende Säure mit linksdrehendem Calcium- und Natriumsalz dargestellt haben.

Wir wollen uns nun zur Betrachtung eines ganz neuen Problems wenden, zur Disymmetrie der Stickstoffverbindungen. Seit-

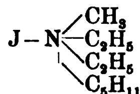
1) Bull. soc. ch. de Paris [3] **6**, 10.
2) Easterfield, Chem. News. **62**, 258.
3) Erlenmeyer jun., Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2830.
4) Archives des sciences physiques et naturelles [3] **26**, 227.
5) Journ. chem. soc. **59**, 96.

her waren zwar manche Spekulationen über das „asymmetrische Stickstoffatom" angestellt worden, allein das experimentelle Fundament fehlte, um hier einen ähnlichen Bau aufzurichten, wie er auf dem Felde des Kohlenstoffs schon zu beträchtlicher Höhe emporgediehen ist. Nun hat J. A. Le Bel[1]) das Iso-Butylpropyläthylmethyliumchlorid



durch Pilzvegetationen in optisch aktiver Form erhalten. Die so erhaltenen Präparate drehten -30^0 bezw. -25^0 und das hieraus abgeleitete spezifische Drehungsvermögen war größer als -7^0 bezw. -8^0. Das aktive Salz gab analysierbare Gold- und Platinsalze, ließ sich im neutralen Zustande bei einer gewissen Wärme ohne Veränderung trocknen und lieferte beim Behandeln mit Silberacetat ein aktives Acetat. Die Aktivität geht beim Quecksilber- und beim Natriumsalz völlig und beim Goldsalz fast völlig verloren, wenn dieselben mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Da freie Salzsäure, wie direkte Versuche ergeben haben, die Drehkraft verändert — es tritt ziemlich beträchtliche Rechtsdrehung auf — so ist wohl ihrem Entstehen bei der Zerlegung der Metalldoppelsalze durch Schwefelwasserstoff, die Aufhebung, bezw. Verminderung der Drehung zuzuschreiben. Ammoniumsalze mit zwei gleichen Radikalen ($R'R''R_2'''NCl$) sind theoretisch in aktiven und inaktiven Formen möglich, die Versuche mit Äthylpropyldimethyl-, Äthyldipropylmethyl-, Äthyldipropylisobutyl- und endlich Äthylpropyldiisobutylammoniumchlorid haben jedoch nur inaktive, nicht spaltbare Formen ergeben.

Die Existenz stereoisomerer quarternärer Ammoniumverbindungen wird auch von S. B. Schryver[2]) angenommen und zwar auf Grund der von ihm gemeinschaftlich mit Collie beobachteten verschiedenen Krystallisationserscheinungen. Die Versuche bezogen sich auf die Einwirkung von 1) Methyljodid auf Diäthylisoamylamin, 2) Isoamyljodid auf Diäthylmethylamin und 3) Äthyljodid auf Äthylmethylisoamylamin:



Die Platinchloride der auf den drei Wegen dargestellten Ammoniumbasen stellten identische nadelförmige rhombische Krystalle dar, wenn bei ihrer Darstellung Wärme angewendet wurde. Wurden

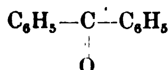
1) Compt. rend. **112**, 724.
2) Chem. News. **63**, 174.

dagegen die Lösungen im Vakuum verdampft, so resultierten nur bei 3) die rhombischen, bei 1) und 2) die monoklinen Krystalle. Letztere, wieder gelöst, und in der Wärme eingedampft, ergaben die rhombischen Krystalle. Die Umwandlung erfolgte auch beim Einengen bei gewöhnlicher Temperatur, vorausgesetzt, daß ein Überschuß von Salzsäure vorhanden war.

Hier langen wir bei der Entscheidung einer prinzipiellen Frage an: Soll eine derartige Verschiedenheit des Systemes — also der Dimorphismus — wirklich entscheidend sein für die Annahme einer verschiedenen Lagerung der Atome in der Molekel, oder soll dieselbe auf die verschieden große Anzahl der analog konfigurierten Molekeln zurückzuführen sein, welche sich zur Krystallmolekel zusammenlagern? Würden wir die Frage zu Gunsten der Stereochemie entscheiden, so kämen wir zu dem Schluß, überhaupt die „Allotropie" mancher Verbindungen auf stereochemische Ursachen zurückzuführen und nicht mehr dieselbe durch „Polymorphie" zu erklären. So müssen wir denn die Entscheidung vorläufig dem Experiment anheim geben, und dieses hätte namentlich in den von O. Lehmann[1]) beschriebenen 17 Fällen einzusetzen und die rätselhaften Modifikationen des Benzophenons und p-Tolylphenylketons mitzuberücksichtigen:

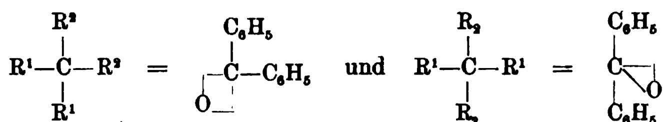
	Schmp.		Schmp.
Benzophenon rhombisch	48—48.5°;	monoklin (?)	26—26.5°
p-Tolylphenylketon monoklin	59—60°;	hexagonal	55°

Die naheliegenden Schmelzpunkte, die leichten Uebergänge lassen allerdings den Gedanken an „Polymorphie im gewöhnlichen Sinne" als unzureichend erscheinen. Die Sterochemie in ihrer gegenwärtigen Verfassung läßt in der Konfiguration

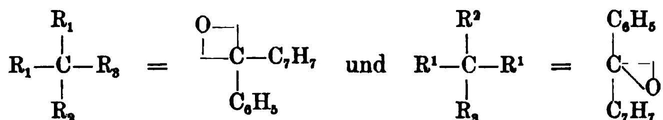

$$C_6H_5-C-C_6H_5$$
$$\|$$
$$O$$

ebenfalls keine labile und stabile Modifikation erkennen. Wie ist aber diese Frage zu lösen? Die Antwort ist sofort gegeben, wenn wir eine andere Frage beantwortet haben werden: wie weit können die Ablenkungen der Kohlenstoffvalenzen aus der im Methan vorhandenen Tetraëderaxenlage gehen? Ändern sich die Winkel von 107° 28′ bis zu 90° bezw. 180°, so kommen wir zu dem von van 't Hoff und Le Bel verworfenen Falle, daß die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms dargestellt werden in zwei in einer Ebene gelegenen, zu einander senkrechten Richtungen, in deren Durchschnittspunkt das Kohlenstoffatom sich befindet. Bei dieser Vorstellung ergeben sich[2]) folgende verschiedene Anordnungen für die Formeln $C(R^1)_2(R^2)_2$ und $C(R^1)_2R^2R^3$): für Benzophenon:

1) Zeitschrift für Kryst. **18**, 464.
2) Van 't Hoff-Herrmann, Die Lagerung der Atome im Raume.

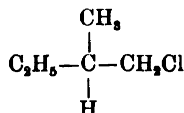


für P-Tolylphenylketon:



Das wäre wohl der Berücksichtigung wert. Denn hier liegen die Fälle vor, die wir bei dem gegenwärtigen Stand unserer theoretischen Anschauungen nicht erklären können. —

Seither fehlte es auch an einer einleuchtenden Erklärung der eigentlichen Ursache der optischen Aktivität einerseits und des Verschwindens derselben trotz der Beibehaltung des dieselbe bedingenden asymmetrischen Kohlenstoffatoms andererseits. Im letzten Jahre haben sich nun zwei Chemiker über diese höchst wichtigen Fragen geäußert. Ehe wir die hierbei zu Tage getretenen Ansichten erörtern, wollen wir noch des bemerkenswerthen Umstandes gedenken, daß Guye [1]) die Massen der substituierenden Radikale mit in die Betrachtung hereinzog. Im aktiven Amylchlorid



sind die Massen der vier das as. C-Atom sättigenden Gruppen die folgenden:

$H = 1$
$CH_3 = 15$
$C_2H_5 = 29$
$CH_2Cl = 49.5$

Guye schließt, daß wenn wir in der Gruppe CH_2Cl das Chlor durch andere Reste ersetzen, deren Masse größer ist als 35.5, die so erhaltenen Derivate im selben Sinne aktiv sein müssen, wie das ursprüngliche Chlorid und fand dieses Gesetz bei 40 Amylderivaten bestätigt. Im vergangenen Jahr konnte er die Giltigkeit des Gesetzes an im Ganzen 43 primären Amylderivaten, 3 sekundären Amylderivaten, 26 Metallderivaten der Weinsäure, 15 organischen Derivaten der Weinsäure, 7 organischen Derivaten der Äpfelsäure, Asparaginsäure, 3 Leucin-, 4 Phenylmercaptanderivaten endlich, an je 2 Salzen der Milchsäure und Glycerinsäure nachweisen.

Nur in wenigen Fällen, wo die Massen keine großen Unterschiede aufwiesen, scheint das Gesetz noch nicht ganz zu stimmen,

1) Compt. rend. **10**, 745 und Archives des sciences physiques et naturelles (1891) [3] **26**, 97.

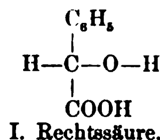
so daß nach dieser Seite hin die Hypothese noch weiter entwickelt werden muß.

A. Fock[1]) hat die optische Aktivität zu erklären versucht, durch den als widerstrebendes Medium angenommenen Lichtäther. Der Widerstand desselben soll sich beziehen auf die Drehung der Molekel um eine Axe, die durch den Schwerpunkt des Kohlenstofftetraëders und durch das schwerste, an seinen Spitzen befindliche, Radikal geht. Der Widerstand wird verschieden sein, je nachdem sich die Molekel um diese Axe rechts- oder linksläufig dreht.

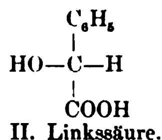
Die weiteren Ausführungen können hier nicht berücksichtigt werden. Es soll nur noch erwähnt werden, daß Fock aus seiner Hypothese auch die Thatsachen erklären zu können glaubt, daß die Anwesenheit inaktiver Substanzen die Rotation bald verstärkt, bald vermindert, bald völlig umkehrt.

Haben wir so wenigstens eine diskutierbare Vorstellung darüber gewonnen, warum Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff überhaupt die Erscheinung der optischen Aktivität zeigen, so sind wir durch die Publikation von A. Werner[2]): „Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz" auch der Frage näher gerückt worden, wodurch erklärt sich der Übergang optisch aktiver Substanzen in ihre inaktiven Modifikationen. Hierher gehören u. a. folgende Fälle:

Optisch aktiver Amylalkohol liefert durch Erwärmen mit Natron den inaktiven Alkohol; aktive Milchsäure giebt beim Erwärmen gewöhnliches Laktid, Leucin giebt, mit Barytwasser auf 166° erhitzt, inaktives Leucin etc. Ferner aber sind hierher zu rechnen die Umlagerungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen: Weinsäure mit etwas Wasser auf 175° erhitzt, giebt viel Traubensäure und wenig Mesoweinsäure, bei 165° umgekehrt wenig Traubensäure und viel Mesoweinsäure; die dialkyl-symmetrisch-substituierten Bernsteinsäuren, welche der Traubensäure und Mesoweinsäure entprechen, lassen sich ineinander überführen. Sie sind zwar nicht in aktive Derivate gespalten worden, aber als gesättigte Verbindungen können sie nicht ohne weiteres bezüglich ihrer Umlagerungen in eine Kategorie mit der Fumar- und Maleinsäure gebracht werden, auf welche wir später zu sprechen kommen. Die beiden aktiven Mandelsäuren seien folgendermaßen konfiguriert:



I. Rechtssäure.



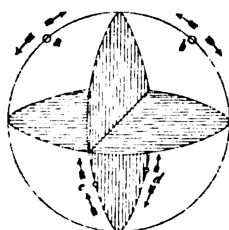
II. Linkssäure.

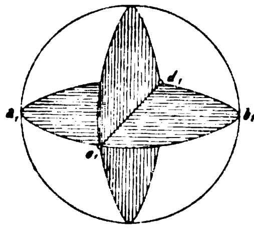
Bei 180° werden beide inaktiv, d. h. wenn man Rechtsmandel-

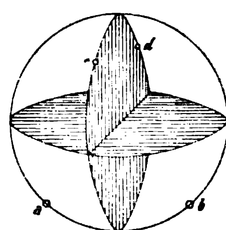
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 101.
2) Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellsch. 1891, **36**, 1.

säure erhitzt, so geht die Hälfte der Molekeln über in II., mit anderen Worten H und OH vertauschen ihre Plätze. Erhitzt man Linkssäure, so geht die Hälfte der Molekeln in Konfiguration I. über, indem der Platzwechsel sich im umgekehrten Sinne vollzieht. Warum tritt aber überhaupt der Platzwechsel ein und warum gerade in dem angeführten numerischen Betrage? Die Atome und Gruppen sind sicher bei der erhöhten Temperatur in gesteigerter Bewegung begriffen. Die Ursache der Veränderung der Plätze wurde seither fast ausschließlich in der Affinität der betreffenden Radikale zu einander gesucht. In den beiden obigen Konfigurationen sind jedoch die relativen Abstände der differenten Gruppen von einander dieselben, d. h. I. kann nicht etwa deswegen in II. übergehen, weil hier H dem Carboxyl näher steht. Die Ursachen müssen andere sein. Die Werner'sche Erklärung besteht nun in Folgendem.

Das Kohlenstoffatom wird durch eine Sphäre dargestellt, die Punkte a, b, c, d bedeuten die „Valenzorte" der vier verschiedenen


Fig. I.

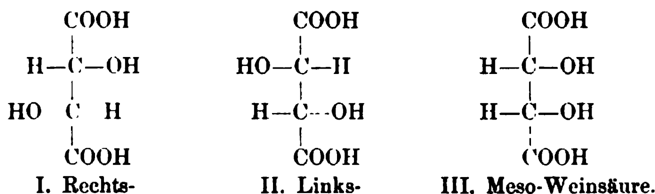

Fig. II.


Fig. III.

Radikale. Als Valenzorte bezeichnet Werner die Punkte, in denen die Verbindungslinien der Schwerpunkte der vier an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome mit dem Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms die Oberfläche desselben schneiden. Die Atome führen, wie allgemein angenommen wird, gewisse periodische Bewegungen (wahrscheinlich in der Bahn von Kegelschnitten) um den Valenzort aus. Verschiedene Einflüsse können diese Bewegungen verringern oder vermehren. Sämtliche periodische Bewegungen auf dieser Sphäre werden sich, welcher Art sie auch seien, auf pendelartige periodische Schwingungen um den Valenzort zurückführen lassen. Unter den vielen möglichen Schwingungsformen sei eine der einfachsten herausgegriffen: die Atome, deren Valenzorte a, b, c, d sind, mögen in zwei zu einander senkrechten Ebenen, in der Richtung der Pfeile in Fig. I schwingen. Durch Wärmezufuhr oder durch irgend einen anderen Einfluß mögen diese Schwingungen gesteigert werden. In dieser gesteigerten Bewegung werden sich die Atome, abgesehen von anderen Lagen, einmal auch in der Fig. II dargestellten Lage befinden, d. h. in einer Ebene. Von dieser Stellung aus werden sie sich aber

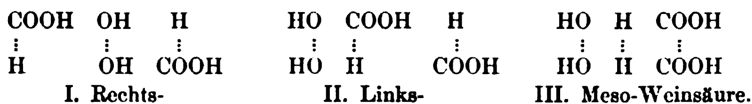
ebenso leicht als in ihre ursprüngliche Stellung (Fig. I), auch in die entgegengesetzte (Fig. III) gruppieren können: Übergang in das optisch Isomere. Hat diese Umwandlung die Hälfte der Molekeln betroffen, so wird sich ein Gleichgewichtszustand herstellen, in dem ebenso viele Rechts- als Linksmolekeln eine Umwandlung in die entgegengesetzte Form erlitten haben: aus dem optisch aktiven Körper wird ein inaktiver entstanden sein. Auch die Zerlegung der periodischen Bewegung der Atome in andere Schwingungen führt zu dem gleichen Resultat. Das Werner'sche Prinzip läßt sich also folgendermaßen zusammenfassen: Es sind für den Fall eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms zwei Gleichgewichtslagen konstruierbar. Die denselben entsprechenden Körper können auf verschiedenen Wegen getrennt erhalten werden. Jeder besitzt das Bestreben, durch Herbeiführung eines Gleichgewichtszustandes die beiden Gleichgewichtslagen in derselben Anzahl zu schaffen, und in diesem Bestreben wird er durch Erteilung beschleunigter Bewegung unterstützt.

Bei Körpern mit zwei unter sich verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen liegt der Fall etwas anders. Werner selbst geht hierauf nicht näher ein, aber von anderer Seite sind hierüber Erörterungen angestellt worden. In der Fischer'schen Schreibweise sehen z. B. die drei Weinsäuren folgendermaßen aus



I. Rechts- II. Links- III. Meso-Weinsäure.

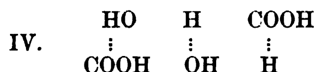
Nach der Schreibweise von Wislicenus erhalten dieselben folgende Gestalt:



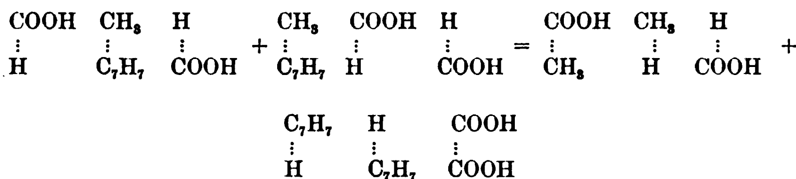
I. Rechts- II. Links- III. Meso-Weinsäure.

Hier treten also die sogenannten Korrespondenzen auf, d. h. die Beziehungen der durch die punktierten Linien markierten Radikale zu einander, die anziehender oder abstoßender Natur sein können. Außer den übrigen Kräften werden also auch diese bei der Änderung des ganzen Systems mit von Bedeutung sein. Man kann nun mit Wislicenus annehmen, daß nicht alle diese Lagen gleich „begünstigt" seien, sondern eine sich als besonders begünstigt durch größere Stabilität auszeichnet. In diese müssen dann die übrigen überzugehen das Bestreben zeigen, und es fragt sich nur, ob Wärmestöße dieses Bestreben unterstützen oder demselben entgegenarbeiten. In letzterem

Punkte bestehen bekanntlich die Haupteinwände, welche A. Michael gegen die Wislicenusschen Ansichten vorgebracht hat. Die Mesoweinsäure allein bietet die Möglichkeit, daß durch Drehung des einen Systems gegen das andere die Korrespondenzen derartige werden, daß nur verschiedene Gruppen einander nahe stehen:



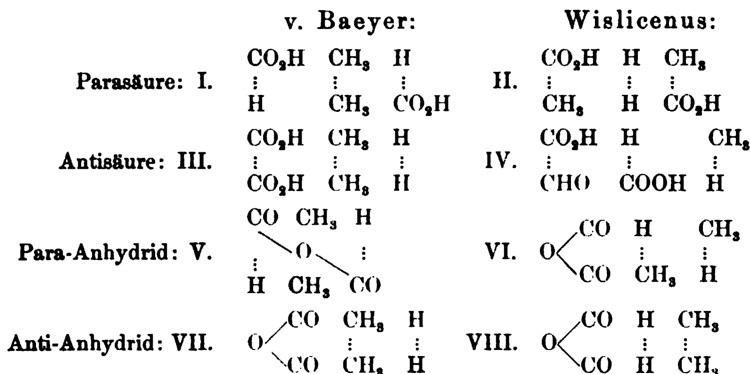
und man hätte also anzunehmen, daß das letztere Gebilde das beständigste sei, daß die anderen die Tendenz besitzen, in dieses überzugehen. Zunächst drängt sich die Frage auf, wie vollzieht sich der Übergang. III kann zu Stande kommen, indem — wie Wislicenus annimmt — ein Platzwechsel eintritt, oder indem je zwei Systeme sich loslösen und dann eines von I sich mit einem von II und umgekehrt vereinigt. Aus letzterer Annahme würde aber folgen, daß z. B. die Benzylmethylbernsteinsäure, welche den aktiven Weinsäuren bezw. der Trauben- oder Paraweinsäure entspricht, folgendermaßen sich verhalten müßte:



d. h. es müßte hier die „Umlagerung" zu Dimethyl- und Dibenzylbernsteinsäure führen und das ist, wie ziemlich umfangreiche Untersuchungen[1]) ergeben haben, nicht der Fall.

Es bleibt daher nur die Möglichkeit übrig, den Grund der Umlagerung in einem Platzwechsel zu suchen. Hier muß aber zuvor die Frage entschieden werden, sind derartige Systeme um die die beiden Kohlenstoffatome (die in obigen Formeln weggelassen sind) verbindende „Axe" frei drehbar oder nicht. Die experimentelle Entscheidung über diese Frage fehlt zur Zeit. Wir müssen uns also ohne Rücksicht auf die eventuelle Festlegung der beiden Systeme behelfen. A. v. Baeyer hatte gelegentlich seiner Untersuchungen über die Hexahydroterephtalsäuren die Meinung ausgesprochen, daß die von Wislicenus aufgestellte Reihe der stärkeren Anziehung nicht einwurfsfrei sei. Für das von A. von Baeyer gewählte Beispiel der 2 Dimethylbernsteinsäuren würden nach Wislicenus die Carboxylgruppen stärker von Methyl angezogen, als Methylgruppen sich untereinander anziehen. Die folgende Gegenüberstellung zeigt die hieraus gefolgerten Konfigurationen:

1) C. A. Bischoff, Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 656.



v. Baeyer meint nun, daß das Anhydrid der Parasäure nach der Wislicenus'schen Formel beständiger sein müsse, als das der Antisäure: im ersten sind verschiedene (H und CH_3), in letzterer gleiche Gruppen bezw. Atome (H und H; CH_3 und CH_3) in Korrespondenz. In der That aber ist das Anhydrid der Antimodifikation das beständige und das der Parasäure geht sehr leicht in das erstere über. v. Baeyer erklärt als Ursache dieses Überganges die in der obigen Formel V. deutlich ersichtliche „Spannung“ des Komplexes CO.O.CO. Daß die beiden Methyle in allen diesen Gebilden in Nachbarstellung verharren, folgert v. Baeyer unter anderem aus der Beständigkeit des Äthans. Ich habe hierzu noch den weiteren Grund mit angeführt, daß die Dimethylmaleïn- oder Fumarsäure nur in jener Form existiert, in welcher dieselbe die beiden Methyle in der That in Korrespondenz gelagert enthält. Es erübrigte nun noch den Grund ausfindig zu machen, aus welchem unter anderen Verhältnissen der umgekehrte Übergang stattfindet. VII. geht in I. über, wenn unter Druck Wasser angelagert wird. In diesem Falle würden dann die Carboxyle ihrem Bestreben, sich in Lösung voneinander möglichst zu entfernen, nachgeben können und die Reaktion gewänne folgenden Ausdruck: VII. wird zunächst zu III. und dann zu I.

Besser verständlich werden alle diese Vorgänge, wenn man die Substituenten nicht in möglichst großer Nähe, sondern in möglichster Entfernung voneinander annimmt. Zur Symbolisierung ist die folgende Schreibweise vorgeschlagen worden, durch die sich auch die Anhydrisierungsfrage der zweibasischen Säuren sehr gut illustrieren läßt. Aus dem ziemlich eingehenden Studium der Homologen der Bernsteinsäure haben sich folgende Sätze ergeben:

I. Carboxyl wird von Carboxyl abgestoßen (was schon Wislicenus annahm).

II. Methyl wird von Methyl nur unbedeutend abgestoßen (von Baeyer: angezogen).

III. Carboxyl wird von Methyl abgestoßen (Wislicenus: angezogen).

Aus diesen Sätzen ergaben sich die Folgerungen:

a) Unter dem Einfluß von Methyl(alkyl)gruppen kann eine Annäherung von Carboxylen aneinander stattfinden: α) leichte Anhydrisierbarkeit; β) erhöhtes Leitvermögen.

b) Da die ungesättigte Dimethylfumarsäure nicht beständig ist, in welcher zweimal Nähe von Carboxyl und Methyl vorhanden wäre, so kann eine gesättigte zweibasische Säure, in welcher ein Carboxyl zwischen zwei Methylgruppen schwingen müßte, ebenso unbeständig sein.

c) Wird durch irgend einen Einfluß (Wasserentziehung) Carboxyl an Carboxyl angenähert, so wird, sobald der die Annäherung erzwingende Grund hinwegfällt, Carboxyl sich von Carboxyl entfernen und zwar, α) wenn es von Alkyl keinen Widerstand erleidet, ohne weiteres; β) kommt es aber dadurch in die Nähe von Alkylen, dann wird diese Entfernung der Carboxyle voneinander sich nur unter Anwendung von Druck erreichen lassen.

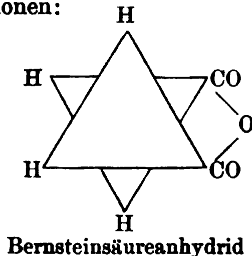
Das Verhalten der alkylsubstituierten Bernsteinsäuren steht mit den soeben gezogenen Folgerungen in schönstem Einklang, wie die folgende Übersicht zeigt: ad a, α) am schwersten anhydrisiert sich die Bernsteinsäure selbst, am leichtesten spalten die Trialkyl- und die Tetramethylbernsteinsäuren Wasser ab.

ad β) Das Leitvermögen wächst von 0.0068 bei der Bernsteinsäure bis zu 0.0556 bei der Äthyldimethylbernsteinsäure.[1]

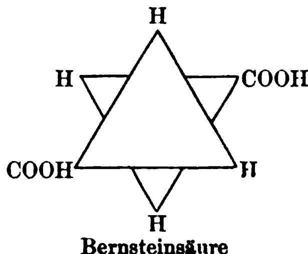
ad b) Die zweite Trimethylbernsteinsäure ist bis jetzt nicht aufgefunden worden; sie müsste, wenn die bekannt gewordene den Symbolen (s. f. S.) III und IV als enantiomorphes Gemisch entspricht, die Konfiguration V. besitzen, und diese wäre nach b) unbeständig.

ad c) α) Bernsteinsäure, Monoalkyl- und as. Dimethylbernsteinsäuren gehen aus der Anhydridform schon beim Auflösen in Wasser (kalt oder heiß) in die begünstigte Lage über; β) symmetrisch dialkylierte dagegen erst unter Anwendung von Druck.

Die folgenden Bilder illustrieren aufs beste die eben geschilderten Reaktionen:

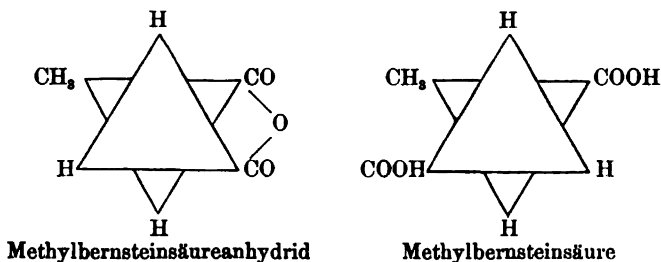


Bernsteinsäureanhydrid



Bernsteinsäure

1) P. Walden, Zeitschr. für phys. Chem. 8, 454 ff.

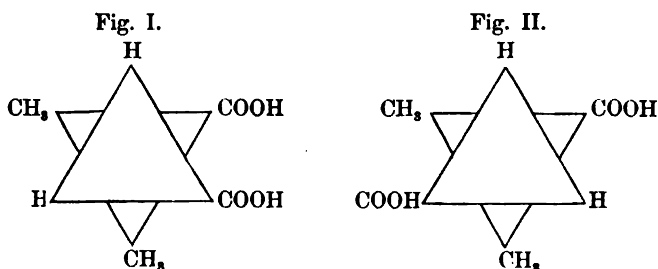


Methylbernsteinsäureanhydrid Methylbernsteinsäure

Der Entfernung der Carboxylgruppen aus der Anhydrid-Lage in die polare der freien Säure stehen hier keine Hindernisse entgegen.

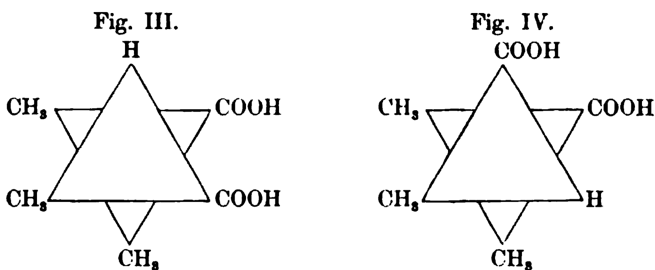
Asymmetrische Dimethylbernsteinsäure existiert nur in einer Form I., der Umlagerung in die Form II. steht die Kollision der einen Carboxylgruppe mit den beiden Methylen hindernd entgegen.

Fig. I. Fig. II.



Bei der Trimethyl-(Äthyldimethyl- etc.)bernsteinsäure liegen die Verhältnisse analog. Die künstlich erhaltene inaktive Säure, die sich so leicht anhydrisieren läßt, entspricht den in Fig. III. und IV. dargestellten enantiomorphen Konfigurationen, während die Fig. V. entsprechende Gruppierung aus den bei der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure angeführten Gründen nicht durch Umlagerung erhalten werden kann und vorläufig nicht existiert:

Fig. III. Fig. IV.



Aus den gleichen Gründen existiert auch die Tetramethylbernsteinsäure nur in der Form VI., da in VII. die oben erwähnte Kollision von Carboxyl mit zwei Methylen zweimal vorhanden ist.

Fig. V.

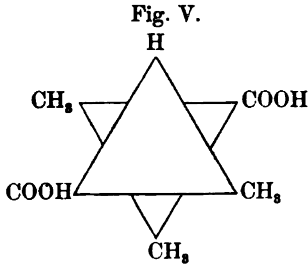


Fig. VI.

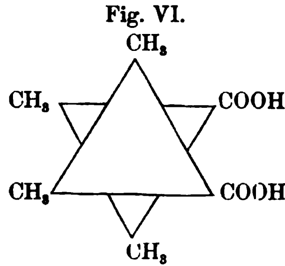
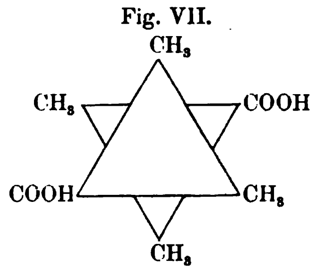
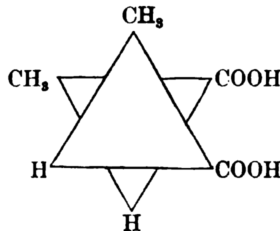


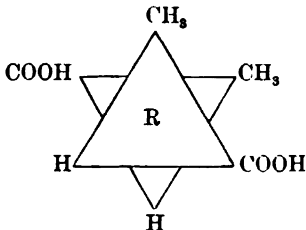
Fig. VII.

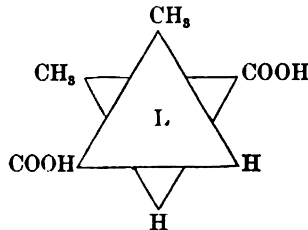


Geometrische Isomerieen sind daher nur bei den symmetrisch dialkylsubstituierten Bernsteinsäuren zu erwarten und hier auch in reichlicher Zahl aufgefunden worden. Die Konfigurationen sind die folgenden:



Antisäure, leicht anhydrisierbar; Anhydrid beständig;





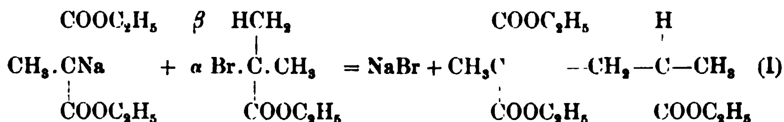
Parasäure mit unbeständigem Anhydrid.

Sowohl bei dem Studium der Eigenschaften der alkylierten Bernsteinsäuren, als auch bei der Darstellung derselben sind eigenartige

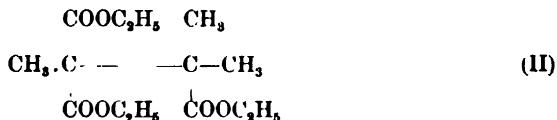
Beobachtungen gemacht worden. Schon im Jahre 1890[1]) war darauf hingewiesen worden, daß die Häufung von Alkylgruppen in den zweibasischen Säuren eine Annäherung der Carboxyle aneinander und damit eine leichtere Anhydrisierbarkeit herbeiführe. Dies ist nun in vollem Umfange bestätigt und in bezug auf die Tetramethylbernsteinsäure auch bei den Derivaten (Anil u. a.) aufgefunden worden. Es ist hierdurch in gewissem Sinne der Unterschied zwischen einfacher und doppelter Bindung verwischt worden und es läßt sich die Vermuthung nicht von der Hand weisen, daß auch durch Kombination genügend großer Substituenten bei der Bernsteinsäure eine Verbindung aufgefunden werden kann, die ähnlich der Pyrocinchonsäure und Xeronsäure, sowie der neuerdings dargestellten Äthylmethylmaleïnsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur nur als Anhydrid existiert.

Die Geschichte der erst im letzten Jahre entdeckten echten Trimethylbernsteinsäure bietet insofern ein besonderes Interesse, als sie zeigt, wie wieder einmal der Zuwachs einer einzigen Methylgruppe gewisse als allgemein anwendbar angesehene Reaktionen fehlschlagen läßt.

Zuerst wurde zur Synthese der Trimethylbernsteinsäure derselbe Weg eingeschlagen, welcher zu den einfach- und zweifach substituierten Bernsteinsäuren geführt hatte: Natriummalonsäureester oder seine Alkylsubstitutionsprodukte kombiniert mit Estern von halogensubstituierten Fettsäuren. Die so erhaltenen vermeintlichen Trialkylbernsteinsäuren wurden aber als dialkylsubstituierte Glutarsäuren erkannt, wozu einerseits das Leitvermögen, andererseits das Verhalten beim Erhitzen und gegen Brom beigetragen hat. Die Reaktion war demnach so verlaufen, daß nicht die durch Austritt des Halogens frei gewordene α-Stelle, sondern die β-Stelle des Fettsäureesters zur Anlagerung des anderen Komplexes diente:



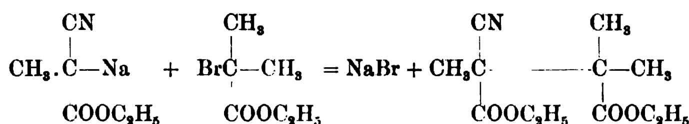
Diese anormale Reaktion spielte sich sowohl in alkoholischer als in Xylollösung ab. In ersterer herrschte sie vor, in letzterer trat sie quantitativ zurück, so daß hier die dem normalen Verlauf entsprechenden Derivate der Formel:



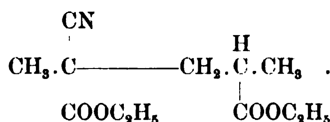
erhalten werden konnten. Im letzteren Falle wurde unter Druck gearbeitet. Auch bei der Einwirkung von Methakrylsäureester auf

1) C. A. Bischoff, Berichte der deutschen chem. Ges. 23, 620.

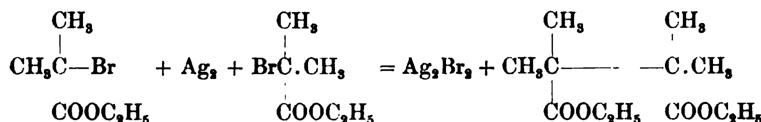
Natriummethylmalonsäureester wurde in alkoholischer Lösung die der Formel I entsprechende Verbindung erhalten, während bei der Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Natriumcyanpropionsäureester sich offenbar ebenfalls beide Reaktionen nebeneinander abspielen, so daß auch hier schließlich ein Gemenge von Bernsteinsäure und Glutarsäure zu entstehen scheint.



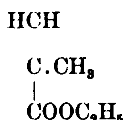
und daneben



In bezug auf die von den einzelnen Forschern aufrecht erhaltene verschiedene Deutung der Prozesse muß auf die Originallitteratur [1]) verwiesen werden. Es soll jedoch noch erwähnt werden, daß auch bei den altbekannten Reaktionen

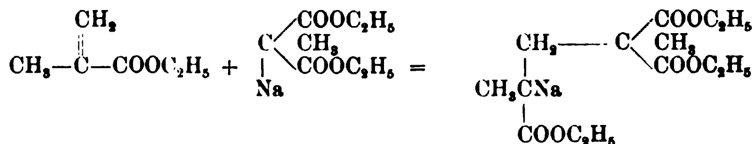


eine Nebenreaktion aufgefunden worden ist, als deren Produkt eine Trimethylglutarsäure isoliert werden konnte. Für derartige Prozesse bringt die gewöhnliche Affinitätslehre keine ausreichende Erklärung. Zwar ist geltend gemacht worden,[2]) daß die in Anspruch genommene β-Stelle des Fettsäureesters dadurch disponibel würde, daß sich intermediär Methakrylsäureester bilde:

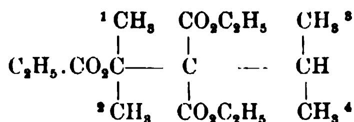


und daß auch bei anderen Reaktionen die Bevorzugung der β-Stelle konstatiert worden sei: bei der Vereinigung von Natriumverbindungen trete das Natriumatom an dasjenige Kohlenstoffatom, welches den stärksten „negativen" Charakter besitzt:

1) C. A. Bischoff, Berichte der deutschen chem. Ges. **24**, 1085, wo die übrigen Arbeiten diskutiert sind.
2) K. Auwers u. E. Köbner, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 19. 28.



allein es fragt sich doch sehr, ob diese Erklärung zulässig ist, da unter den mannigfach variierten Bedingungen der Verlauf quantitativ so verschieden ist. Die als Zwischenprodukte angenommenen Körper, Methakrylsäureester und die hypothetische Natriumverbindung, sind nicht isoliert worden und es sind auch keine besonderen Nebenprodukte aufgefunden worden, wie sie eine derartige leicht zersetzliche Natriumverbindung mit noch unzersetztem Bromisobuttersäureester weiter hätte liefern müssen. Als ein neues Prinzip für die Erklärung derartiger Vorgänge ist die „dynamische Hypothese“[1]) angewendet worden, welche die Voraussetzung macht, daß dynamische Verhältnisse in dem Sinne den Verlauf der Reaktion beeinflussen, daß die unter den Versuchsbedingungen „begünstigten“ Konfigurationen entstehen. Diese „Begünstigung“ soll abhängen von der mehr oder minder großen Schwingungsfreiheit, welche die Atome bezw. Komplexe in den neu entstandenen Verbindungen erhalten. Ist diese Schwingungsfreiheit auf ein Minimum heruntergedrückt, so findet die Reaktion überhaupt nur in minimalem Betrage in dem erwarteten Sinne statt. Daraus ergiebt sich, daß bei weiterer Häufung von Methylgruppen die Reaktion überhaupt ausbleiben muß und dies ist für den Unterschied zwischen Normalpropyl- und Isopropylmalonsäureester in der That nachgewiesen worden. Im Sinne der dynamischen Hypothesen verhindern die vier Methylgruppen das Zustandekommen des Körpers:



Diese Verhinderung wird als eine „Kollision“ bezeichnet, die durch räumliche Verhältnisse bedingt ist. Letztere finden ihren Ausdruck in der auch anderweitig konstatierten Annäherung der δ-Stelle: Methyl 1 steht zu Methyl 3 und 4 ebenso wie Methyl 2 in der δ-Stellung.

Bei den substituierten Glutarsäuren, Adipin- und Pimelinsäuren[2]) sind die analogen Isomerieverhältnisse wie bei den Bernsteinsäuren aufgefunden worden. Nur in bezug auf die Umlagerungserscheinungen zeigt sich hier ein abweichendes Verhalten insofern, als die symmetrisch disubstituierten Bernsteinsäuren durch die Anhydride hin-

1) C. A. Bischoff, Berichte der deutschen chem. Ges. **23**, 1467.
2) Berichte der deutschen chem. Ges. **24**, 471. 1048. 3997.

durch aus den hochschmelzenden in die niedrigschmelzenden Modifikationen übergehen, während bei der Dimethylglutarsäure die niedrigschmelzende Modifikation durch Erhitzen mit Acetanhydrid in ein Anhydrid verwandelt wird, aus welchem die hochschmelzende Säure darstellbar ist, und die niedrigschmelzende Dimethyladipinsäure analog den Bernsteinsäuren beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in die höher schmelzende Modifikation übergeht. Schließlich soll in bezug auf die geometrisch-isomeren gesättigten Verbindungen, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und die bis jetzt nur als optisch inaktive Körper erhalten werden konnten, zusammengestellt werden, worin sich die Verschiedenheit bei den Eigenschaften der Körper äußert:

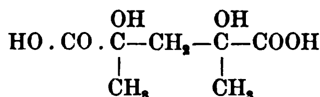
1) Krystallform, 2) Löslichkeit, 3) Krystallwassergehalt der Salze, 4) Löslichkeit der Salze, 5) Leitvermögen, 6) Schmelzpunkte, 7) Anhydrisierbarkeit durch Erhitzen, 8) spezifisches Gewicht, 9) Verbrennungswärme.

Umlagerungen derselben ineinander sind erzielt worden 1) durch Erhitzen bezw. Destillation, 2) durch Erhitzen unter Druck, 3) durch Erhitzen mit Wasser oder wässerigen Säuren, 4) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Die Umlagerungen treten ferner bei der Darstellung gewisser Derivate: der Säurechloride, der Anilide, der Bromprodukte auf. Im allgemeinen aber verlaufen dieselben schwieriger und erfordern eine tiefer eingreifende Reaktion bezw. einen größeren Aufwand von Energie, als bei den geometrisch-isomeren ungesättigten Säuren.

Die Erforschung der stereochemischen Verhältnisse der gesättigten zweibasischen Säuren ließ es notwendig erscheinen, zu konstatieren, ob die bei den einfachen Gliedern beobachteten Isomeriefälle sich bei den höheren Homologen ebenfalls finden. Namentlich sind von großem Interesse die Hydroxysäuren. Einerseits sind solche, wie im folgenden zu erwähnen ist, zahlreich durch Abbau der Zuckerarten gewonnen worden, andererseits führen die Homologen der Weinsäure zur Ausfüllung der noch vorhandenen Lücken.

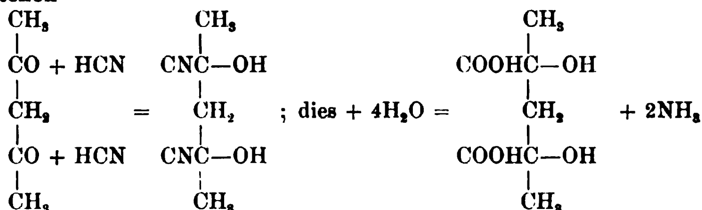
Schon früher wurde die Dimethyltraubensäure[1]) dargestellt und als ein mit der Traubensäure in bezug auf das Krystallisationsvermögen sehr ähnlicher Körper beschrieben. Nunmehr sind auch andere Homologe dem Studium der Chemiker zugänglich geworden: die Dioxydimethylglutarsäuren:



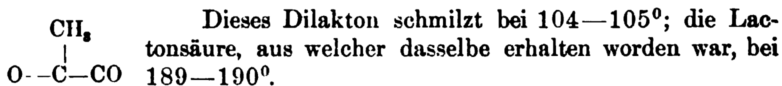
Dieselben können nach der van 't Hoffschen Hypothese in

1) R. Fittig, Lieb. Ann. **249**, 209.

zwei inaktiven Formen auftreten und konnten sowohl durch Bromierung der Dimethylglutarsäure und darauffolgenden Ersatz der Bromatome durch Hydroxyl, als aus dem neuerdings leicht zugänglichen Acetylaceton nach folgender aus Analogiefällen abgeleiteten Reaktion entstehen



Die beiden Wege wurden eingeschlagen; der erstere von Auwers und Jackson[1]) unter Benützung der aus Malonsäureester dargestellten Dimethylglutarsäure, letzterer von Zelinsky[2]). Die zuerst erhaltenen Produkte schienen nicht identisch zu sein und Zelinsky führte diesen Umstand mit als einen Beweis dafür an, dass die aus Malonsäureester dargestellte Dimethylglutarsäure keine Glutarsäure, sondern eine Bernsteinsäure sei. Ich habe schon damals[3]) darauf hingewiesen, daß das verschiedene Verhalten in stereochemischer Isomerie zu suchen sein würde, indem von den beiden Dioxydimethylglutarsäuren nur die eine zur Laktonbildung geneigt sein würde: nämlich jene räumliche Konfiguration, in welcher die Hydroxylgruppen des einen Kohlenstoffatoms mit der Carboxylgruppe des anderen in „Korrespondenz", das heißt in möglichster Nähe sich befinden. Diese Voraussagung ist nun bei den weiteren Studien Zelinsky's vollständig bestätigt worden: Es existieren zwei Dioxydimethylglutarsäuren, die eine entspricht der Traubensäure und zeigt, wie vorläufig allerdings erst an wenigen Krystallen beobachtet werden konnte, enantiomorph-hemiedrische Formen, die andere entspricht der inaktiven Weinsäure. Letztere existiert in der Kälte als Lactonsäure, in der Hitze als Dilacton:

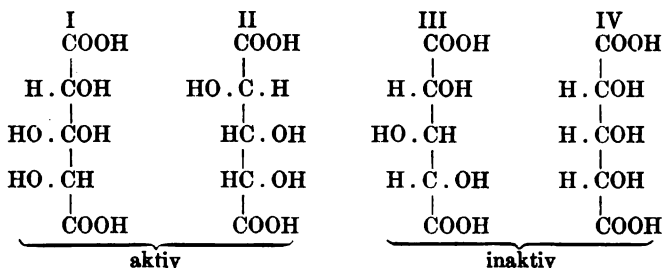


Dieses Dilakton schmilzt bei 104—105°; die Lactonsäure, aus welcher dasselbe erhalten worden war, bei 189—190°.

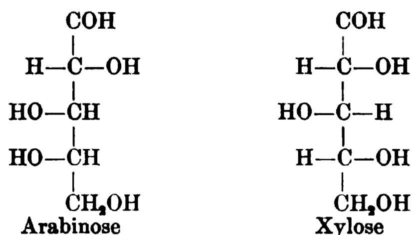
Das Dilacton addiert bei der Einwirkung von Alkalien sehr leicht zwei Molekeln Wasser und geht in die beständige Modifikation der Dioxydimethylglutarsäure über, welche letztere bei 103—104° schmilzt. Ob die ausgelesenen Krystalle mit dem enantiomorphen Habitus entgegengesetzt optisch aktiv sind, konnte vorläufig nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

1) Berichte der deutschen chem. Ges. **23**, 1615.
2) ibid. **24**, 4006. 3) ibid. **24**, 1079.

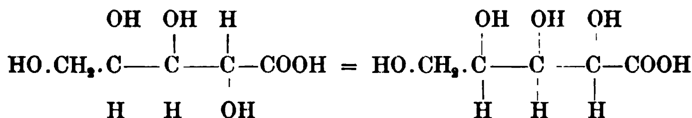
Die Fälle, in welchen die Anwesenheit von drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen geometrische Isomerie bedingt, sind nunmehr auch in das Bereich des experimentellen Studiums gezogen worden und es sollen für diesmal die Trioxyglutarsäuren Erwähnung finden. Letztere hängen mit den Arbeiten E. Fischer's über die Zuckerarten aufs innigste zusammen und sind daher gelegentlich derselben studiert worden. Die Theorie[1]) läßt die folgenden 4 stereoisomeren Trioxyglutarsäuren voraussehen:



Die Säure I entsteht durch Oxydation der Arabinose mit Salpetersäure, die Säure III aus der Xylose:



Wie die beiden angeführten Pentosen, so sind auch die Oxydationsprodukte optisch aktiv. Um zu den inaktiven Trioxyglutarsäuren zu gelangen, müßten daher zunächst optisch isomere Derivate der Pentosen dargestellt werden. Letztere lassen sich leicht erhalten, wenn die ersten Oxydationsprodukte, die einbasischen Säuren, z. B. Arabonsäure, mit Chinolin oder Pyridin erhitzt werden:



Daß letztere Säure die oben dargestellte zweibasische Säure No. IV liefern muß, wird sofort ersichtlich, wenn man die der Raumersparnis wegen horizontal geschriebene Formel vertikal schreibt. Das Experi-

1) E. Fischer, Berichte der deutschen chem. Ges. 24, 4214.

ment bestätigt das Postulat der Theorie. Arabinose wurde oxydiert: aktive Arabonsäure. Diese wurde mit Pyridin erhitzt: es entstand eine neue Säure, welche als Lakton $C_5H_8O_5$ (Schmp. 72—76°) isoliert wurde und den Namen Ribonsäure erhielt. Das Lakton dieser Säure besaß die spezifische Drehung $[\alpha]^{20}{}_D = -18.0^0$, während bei dem isomeren Lacton der Arabonsäure (Schmp. 95—98°) die Drehung $-67,4^0$ betrug. Die Ribonsäure ließ sich in die Arabonsäure zurückverwandeln. Ihre Überführung in die neue Trioxyglutarsäure wurde durch Salpetersäure erreicht. Die Überführung der letzteren in Glutarsäure endlich konnte durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor bewerkstelligt werden. Durch Anwendung der analogen Reaktionen bei der Xylose wurde die Säure IV dargestellt. Die beiden inaktiven Trioxyglutarsäuren zeigen namentlich eine auffallende Verschiedenheit in bezug auf die Laktonbildung: Leicht erfolgt dieselbe bei der aus Ribonsäure dargestellten Säure IV. Die Formel läßt den Unterschied aus der verschiedenen Stellung der mittleren Hydroxyle erkennen.

Wir gehen nunmehr über zu den Körpern mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen und betreten damit ein Gebiet, auf welchem im Laufe der letzten Jahre den Chemikern wahre Wunder erschlossen worden sind: die Zuckergruppe. Es ist eine eigenartige Fügung in der Geschichte unserer Wissenschaft, daß die Entwickelung der Stereochemie gerade zu der Zeit einen bedeutenden Aufschwung genommen hat, als die Synthesen in der Zuckergruppe es nahe legten, die stereochemischen Verhältnisse auch bei komplizierter zusammengesetzten Körpern zu verfolgen.

Die Synthese des Traubenzuckers ist bekannt, isomere Zuckerarten, solche mit weniger oder mehr Kohlenstoffatomen sind ebenfalls bekannt geworden.

Nun war das weitere Problem zu lösen: aus der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ zur Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$ zurückzugelangen, also die Umkehrung der altbekannten Reaktion:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$

ausfindig zu machen. Wem anders sollte es beschieden sein, hier den ersten Spatenstich zu thun, als Emil Fischer?

Zwar waren diesbezügliche Versuche schon früher unternommen worden, aber dieselben hatten bei der damaligen Ausbildung der Methoden nur zu unbestimmten Resultaten geführt.

Zuerst hat Musculus[1]) aus Glukose durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure ein dextrinartiges Produkt von der Formel $C_{12}H_{10}O_5$ erhalten, welches die Fehling'sche Lösung nur sehr schwach

1) Bull. soc. chim. **18**, 66; Musculus u. A. Meyer, Compt. rend. **92**, 528. Hönig u. Schubert, Monatsh. f. Chem. **7**, 455.

reduzierte, mit Bierhefe nicht gärte und durch verdünnte Schwefelsäure in Glukose zurückverwandelt wurde. Ein ähnliches Resultat erhielten Grimaux und Lefèvre[1]) durch Eindampfen der Glukose mit stark verdünnter Salzsäure im Vakuum. Die Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Glukose lieferte Gautier[2]) einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese Substanz zeigte auch nur geringe Reaktion mit Fehling'scher Lösung und wurde durch Bierhefe nicht vergoren, aber die Rückverwandlung in Traubenzucker ist nicht ausgeführt worden. Nachdem der Zauberstab „Phenylhydrazin" von Emil Fischer zum Dienste in der Zuckergruppe gezwungen wurde, haben Grimaux und Lefèvre zwar versucht, in dem zuvor erwähnten Produkte Maltose nachzuweisen, indem sie durch Phenylhydrazin neben Glukosazon das Maltosazon isolierten. Da aber über diese nur beiläufig erwähnte Beobachtung keine weitere Mitteilung erschienen ist, zudem E. Fischer bei der Wiederholung des Versuches keine Maltose finden konnte, so dürfen die im folgenden geschilderten Versuche[3]) als der Grundstein zu dem neuen Bau betrachtet werden.

Der Vollständigkeit wegen muß jedoch zuvor erwähnt werden, daß von Schützenberger und Naudin[4]) eine sogenannte Oktacetylsaccharose aus Glukose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid dargestellt worden ist, daß aber der der Acetylverbindung zu Grunde liegende Zucker, trotzdem diese selbst später von Franchimont[5]) im krystallisierten Zustand erhalten worden war, nicht näher charakterisiert wurde.

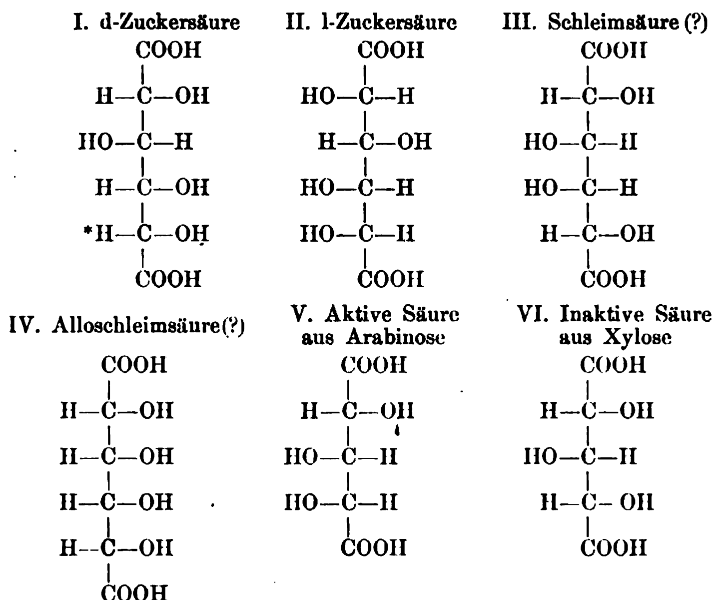
Fischer ließ Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 15 Stunden lang zwischen 15° und 10° auf Glukose einwirken. Aus der Reaktionsmasse wurde unter anderem die Isomaltose isoliert und zwar durch Überführung in das Osazon: ein gelbes krystallinisches Pulver, welches beim Trocknen über Schwefelsäure zusammenbackt und sich rotbraun färbt, genau so, wie das fein krystallisierte Maltosazon. Die Analyse ergab die Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Vom Maltosazon unterscheidet sich die neue Verbindung durch die Art des Krystallisierens, durch den Schmelzpunkt (150—153°), und durch die viel größere Löslichkeit in heißem absoluten Alkohol. Salzsäure zerlegt die Verbindung in Phenylhydrazin und das entsprechende Oson. Letzteres wurde gleich durch Hydrolyse weiter in Glukoson und Glukose zerlegt.

Aufbau und Abbau sind damit durchgeführt und es handelt sich nun zunächst um die Verallgemeinerung der Methode, um aus den Isomeren der Glukose die Isomeren der Isomaltose zu gewinnen.

1) Compt. rend. **103**, 146. 2) Bull. soc. chim. **22**, 145.
3) Emil Fischer, Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 3688.
4) Bull. soc. chim. **12**, 204.
5) Ber. der deutsch. chem. Ges. **12**, 1440. Demole: ibid. p. 1935.

Die Methode selbst scheint insofern variierbar zu sein, als auch Phosphorsäure eine Polymerisation des Traubenzuckers herbeiführt.

Die räumliche Konfiguration der Verbindungen ist neuerdings bei den Zuckerarten und ihren Derivaten in eine präzisere Form gebracht, und Dank den Arbeiten von E. Fischer dürfen wir hoffen, allmählich auch hier alle von der Theorie geforderten Isomeren kennen zu lernen. Das Prinzip der Fischer'schen Projektionen ist schon im Eingang zu diesem Kapitel auseinandergesetzt worden. Es stehen nunmehr folgende Konfigurationen fest, wobei nur noch die erste Annahme insofern eine willkürliche ist, als es unentschieden bleiben muß, ob bei dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom der Form I die Reihenfolge von Hydroxyl und Wasserstoff im Sinne des Uhrzeigers oder umgekehrt statt hat.



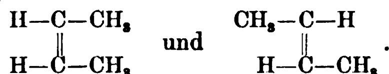
Von den Konfigurationen I—IV läßt die Theorie noch sechs, im ganzen also 10 stereoisomere zweibasische Säuren voraussehen. Bis jetzt sind acht derselben dargestellt: 1) d-Zuckersäure; 2) l-Zuckersäure; 3) d-Mannozuckersäure; 4) l-Mannozuckersäure; 5) Schleimsäure; 6) Alloschleimsäure; 7) Isozuckersäure; 8) Taloschleimsäure. Nr. 6 und Nr. 8 sind im letzten Jahre neu dargestellt worden, und zwar die Alloschleimsäure aus der Schleimsäure durch

1) E. Fischer, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1841.
2) E. Fischer, ibid. p. 3625.

Umlagerung mit Pyridin, die **Taloschleimsäure** aus der Galactonsäure. Diese liefert beim Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin theilweise eine stereoisomere Verbindung, die Talonsäure (Syrup, Hydrazid-Schmp. gegen 155°). Durch Oxydation mit Salpetersäure geht diese neue einbasische Säure in die zweibasische Taloschleimsäure über.

Die Säure schmilzt nicht ganz konstant gegen 158° unter lebhafter Gasentwickelung und wird durch Erhitzen mit Pyridin in die stereoisomere Schleimsäure übergeführt.

Bei den **ungesättigten Verbindungen** liegen die Umlagerungsverhältnisse komplizierter als bei den gesättigten. Während bei letzteren der Übergang in strukturisomere Derivate nicht beobachtet wird, hat man bei den ungesättigten Substanzen auch damit zu rechnen. Bekanntlich treten geometrische Isomerien bei doppelter Bindung auf, wenn der Bedingung (a.b) C:C (a.b) genügt ist. Für die Kohlenwasserstoffe wäre also der einfachste Fall zu erwarten beim Dimethyläthylen:



Die Eigenschaften dieser Verbindungen haben es bis jetzt nicht zugelassen, stereoisomere Derivate zu isolieren. Selbst bei der Benützung von krystallinischen Substanzen, wie beim Studium des Stilbens, konnte man das von der Theorie geforderte Isomere bisher nicht auffinden. Die Verbindungen scheinen hier zu labil zu sein und stets der beständigen Form zuzustreben. Bemerkenswert ist, daß häufig die „doppelte“ Bindung an eine andere Stelle verlegt wird, wodurch Strukturisomere enstehen. Dies ist nicht nur, wie bekannt, bei der Citra-, Ita-, Mesakonsäure der Fall, sondern auch bei den Homologen, welche im verflossenen Jahr näher untersucht worden sind. Auch Kohlenwasserstoffe zeigen bei verhältnismäßig geringen Eingriffen solche Isomerisationserscheinungen. Hierbei waltet die Tendenz vor, CH_3-Gruppen am endständigen Kohlenstoffatom anzusammeln [1]. So liefert beispielsweise **Diallyl**:

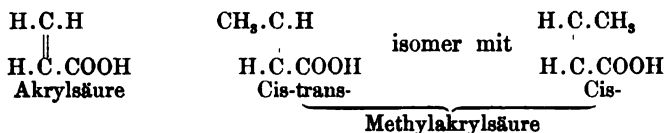
$CH_2:CH.CH_2CH_2.CH:CH_2$ mit alkohol. Kali **Dimethyldivinyl**:

$CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_3$

Auch bei Säuren findet eine derartige Verlegung der Doppelbindung statt: So geht α-Hydropiperinsäure in die β-Säure über, so verändern sich die Hydroterephtalsäure und die Hydromukonsäure. Neuerdings hat es nun den Anschein gewonnen, als ob diese Reaktion eine allgemeine sei. Sie hat sich bei der Cinnammylpropionsäure, Phenylisocrotonsäure und Hydrosorbinsäure bestätigt. [2] Andererseits

1) **Al. Faworsky**, Journ. pr. Chem. [N. F.] **44**, 208.
2) **R. Fittig**, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 82.

sind jedoch auch neuerdings sehr wertvolle Beiträge experimenteller Natur geliefert worden, die für die Annahme stereochemischer Umlagerungen bei den einbasischen Säuren sprechen. Während trotz der zahlreichen Versuche über die Anfangsglieder der Akrylsäurereihe



und der Angelika- bezw. Tiglinsäure ($C_5H_8O_2$) die Frage noch nicht als ganz sicher im Sinne der Stereochemie entschieden gelten kann, da noch nicht alle strukturisomeren Säuren vorliegen, glaubt man durch das Studium der höheren Homologen auch hier Licht verbreiten zu können. Die Isomerie der Erukasäure und der Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ wurde von Wislicenus ebenfalls so aufgefaßt, daß die beiden Konfigurationen, ähnlich wie bei den oben gezeichneten Methylakrylsäuren, die Unterschiede dieser beiden Säuren erklärten und daß auch die Überführung ineinander auf ähnlichen Vorgängen beruhten. Die Umlagerungen sind nun in neuester Zeit studiert worden. A. Holt, welcher dieselben im Liebermann'schen Laboratorium ausführte, kam zu dem Schluß, daß die Thatsachen nur im Lichte der Wislicenus'schen Hypothese ihre volle Erklärung fänden. Seine Experimente bezogen sich auf die Anlagerung von Halogenen, sowie die Abspaltung derselben mit naszierendem Wasserstoff, entwickelt durch Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol, sowie die Entziehung von Halogenwasserstoff mittels alkoholischen Kalis. Die folgende Tabelle zeigt die angeführten Reaktionen in übersichtlicher Weise. Es hat sich hierbei ergeben, daß man durch drei Umformungen von einem Glied der Ölsäurereihe zu dem entsprechenden Glied der Elaïdinsäurereihe gelangen kann und umgekehrt. Ebenso gehörten die Monosubstitutionsprodukte, welche man von dem Additionsprodukte der Ölsäure darstellte, der Elaïdinsäurereihe an und umgekehrt. Endlich trat auch die Beobachtung auf, daß die Halogenadditionsprodukte sich voneinander unterscheiden in der Leichtigkeit, mit welcher dieselben Halogenwasserstoff verlieren. Die Formeln der beiden Säuren werden danach wie folgt gegeben:

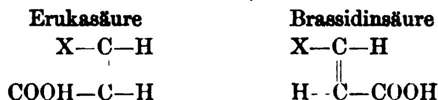


Tabelle:[1])

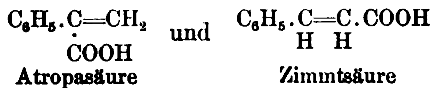
	Schmp.	Natrium-amalgam giebt	Natrium und Alkohol giebt	Alkoholisches Kali giebt bei
Erukasäure . . .	35,5°	Erukasäure	Erukasäure	bis 150° Erukas.
Brassidinsäure . .	60°	Brassidins.	Brassidins.	bis 150° Brassidins.
Erukasäure-dibromid	42—43°	Erukasäure	Erukasäure	100° Monobrombrass. 190° Behenolsäure
Erukasäure-dibromid	46°	Erukasäure	Erukasäure (Monobrom-brassidins.)	120° Monochlorbrass. 170° Behenolsäure
Brassidinsäure-dibromid	54°	Brassidins.	Brassidins.	100° Monobrom-erukasäure
Brassidinsäure-dichlorid	65°	Brassidins.	Brassidins. (Monochlor-erukasäure)	130° Monochlor-erukasäure
Monobromeruka-säure aus Brassi-dinsäuredibrom.	41,5°		Erukasäure	
Monochlorerukas. aus Brassidins.-dichlorid . . .	37,5°		Erukasäure	
Monobrombrassi-dins. aus Eruka-säuredibromid .	34°		Brassidins.	
Monochlorbrassi-dins. aus Eruka-säuredichlorid .	42°		Brassidins.	

Ganz eigenartig scheinen die Verhältnisse zu liegen, wenn das in obigen Formeln mit X bezeichnete Radikal ein Benzolrest ist. Von der Formel



$$C_6H_5 . C_2H_2COOH$$

sind nach der Strukturtheorie zwei Fälle denkbar und wir kennen die ihnen entsprechenden Säuren in der



$$\underset{\text{Atropasäure}}{\underset{COOH}{C_6H_5 . \overset{}{C}{=}CH_2}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5 . \underset{H}{C}{=}\underset{H}{C} . COOH}$$

Die lange gesuchte, von der van 't Hoff'schen Theorie vorausgesagte zweite Zimmtsäure:



$$\begin{array}{c} H{-}C{-}COOH \\ \| \\ C_6H_5{-}C{-}H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H{-}C{-}COOH \\ \| \\ H{-}C{-}C_6H_5 \end{array}$$

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 4129.

ist bekanntlich durch C. Liebermann im Jahre 1890 aus den Nebenalkaloiden des Cocaïns isoliert und auch im Storax neben der gewöhnlichen Zimmtsäure aufgefunden worden. Später wurde sie auch von E. Erlenmeyer aus der β-Bromzimmtsäure erhalten. Bei der Fortsetzung seiner Versuche hat C. Liebermann noch ein drittes Isomeres aufgefunden, welches er als Allozimmtsäure bezeichnete. Leider ist das Material nur schwierig zu beschaffen, so daß bei den Darstellungen im letzten Jahre statt Isozimmtsäure nur Allozimmtsäure erhalten wurde.[1])

Isozimmtsäure	Schmp.	57°	Wärmewert:	1021.0 Cal.[2])
Allozimmtsäure	„	68°	„	1047.6 „
Zimmtsäure	„	133°	„	1042.3 „

Eine Reihe von Überlegungen[2]) führt Liebermann dazu, die Isozimmtsäure als eine Polyzimmtsäure aufzufassen, dagegen die Frage als offen zu bezeichnen, welche der beiden obigen Formeln der Zimmtsäure, bezw. der Allozimmtsäure zuerteilt werden müsse. Nach physikalischen und chemischen Beziehungen erweist sich die Allozimmtsäure der Maleïn- (II.), Zimmtsäure der Fumar-(I.)säure in hohem Maße analog. Aber die Umlagerungsverhältnisse sind bei den Zimmtsäuren verwickelter, so daß erst weitere Beobachtungen angestellt werden müssen, ehe diese Fragen als definitiv beantwortet angesehen werden können.

Bequemer ist die Beschäftigung mit der Fumar- und Maleïnsäure, deren gegenseitige Übergänge noch immer nicht in einwurfsfreier Weise aufgeklärt sind. Zu den schon bekannten Umwandlungen ist im letzten Jahre eine Reihe neuer, zum Teil sehr überraschender Natur, gekommen. Die Hauptresultate der diesbezüglichen Versuche Zd. H. Skraup's[3]) lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure findet durch Einwirkung von Säuren oder von Wasser unter Druck statt und ist auch möglich durch nebenherlaufende chemische Prozesse. Nur jene Säuren, welche auf die Maleïnsäure leicht chemisch einwirken, führen eine Umwandlung in leichter Weise herbei. Bei halbnormalen Säuren verläuft dieselbe sehr langsam.

Konzentrierte Säuren wirken sehr ungleich, eine Beziehung zwischen dem Leitvermögen und der Umwandlung ist ausgeschlossen. Auch Säuren, deren Bestandteile sich nicht an die Maleïnsäure zu addieren vermögen, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, bewirken die Umlagerung.

Die Annahme, daß hierbei durch die Wirkung des Wassers intermediär Äpfelsäure entstehe, ist nicht stichhaltig, da Äpfelsäure

---

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1102. 2) ibid. **25**, 92.
3) Monatshefte f. Chem. **12**, 107.

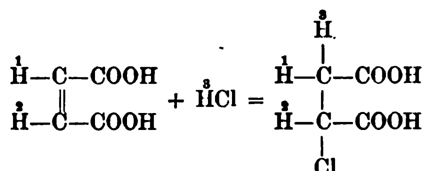
unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht in Fumarsäure übergeführt wird. Als ganz neu erscheinen die Übergänge bei der Zerlegung der Salze:

Maleïnsaures Kupfer scheidet unter allen Umständen neben Maleïnsäure Fumarsäure ab, umsomehr, je länger Schwefelwasserstoff eingeleitet wird.

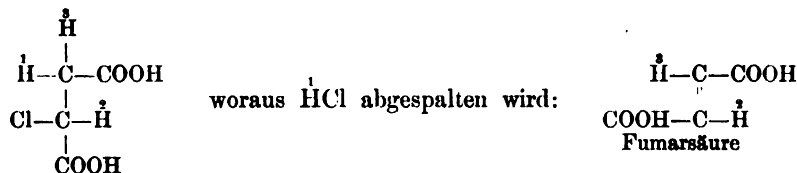
Maleïnsaures Blei verhält sich dem Kupfersalz analog. Auch das Silbersalz zeigt eine — wenn auch auffallend geringere — Umwandlung. Ebenso ist der quantitative Verlauf der Bildung von Fumarsäure gering beim Zink- und Nickelsalz, dagegen wieder beträchtlich beim Cadmiumsalz. Hierbei wurden die Salze alle durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Wird das Silbersalz dagegen mit Salzsäure zerlegt, so bildet sich keine Fumarsäure. Das Bariumsalz, mit Schwefelsäure zerlegt, liefert ebenfalls Fumarsäure. Ferner ist bemerkenswert, daß Schwefelwasserstoff allein, ebenso wie Schwefeldioxyd, nur von geringer Einwirkung auf Maleïnsäure sind, daß aber, sobald die Lösung mit beiden Gasen gesättigt ist, beim Erwärmen reichliche Fumarsäurebildung eintritt.

Nach diesen Thatsachen gewinnt es wohl den Anschein, als ob die seitherigen Erklärungsversuche dieser stereochemischen Umlagerungen nicht mehr aufrecht erhalten werden könnten.

Bekanntlich hat sich J. Wislicenus[1]) ausführlich über die in Rede stehenden Reaktionen geäußert, und die erste diskutierbare Hypothese über die Art und die Gründe der Umlagerung aufgestellt. Er deutete den Prozeß folgendermaßen, z. B. für die Wirkung der Salzsäure:



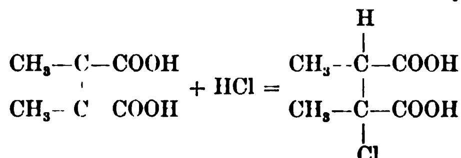
Maleïnsäure giebt Chlorbernsteinsäure; diese geht zum Ausgleich der Affinität H zu COOH durch Drehung über in:



Man kann diese Erklärung in Kürze dahin präzisieren: eine Wasserstoffverbindung wird angelagert und wieder abgespalten, wobei

1) Abhandlungen der math.-phys. Klasse der K. S. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, XIV. 27.

ein Wechsel des Wasserstoffatomes ($\overset{3}{H}_3$ mit $\overset{1}{H}_1$) stattfindet. Aus dieser Erklärungsweise kann man den Schluß ziehen, daß Derivate, in welchen kein solcher Wasserstoff zur Verfügung steht, keine analoge Umwandlung erleiden, und dies ist, worauf meines Wissens noch niemand hingewiesen hat, in der That bei der Pyrocinchonsäure der Fall:



Alle Drehungen der Systeme gegeneinander helfen hier nichts, es kann nur, wenn überhaupt eine Anlagerung eintritt, aus der einen Konfiguration allein wieder die Abspaltung erfolgen. Trotz dieser neuen Stütze scheint aber die Wislicenus'sche Erklärung nicht in ihrem vollen Umfang bestehen zu können. Schon im Jahre 1890 habe ich zur Erklärung der Umlagerungen auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung der katalytischen Wirkungen hingewiesen, und letztere in der ihr von M. Grübler[1]) gegebenen Deutung angeführt. Skraup gelangt nun bei der Verfolgung seiner Versuche zu einem ähnlichen Schluß. Er glaubt, daß die Additionsprozesse katalytisch auf die Umwandlung wirken. Die Addition ist demnach der ursächliche und die Umlagerung der katalytisch angeregte Prozeß. Unzweideutig ließ sich bei den Halogenwasserstoffsäuren verfolgen, daß Umwandlung und Entstehung eines Additionsproduktes gleichzeitig sind, daß also beide Vorgänge gesetzmäßig in Verbindung stehen. Eine solche katalytische Wirkung ohne sonstige chemische Veränderung der Maleïnsäure ist auch die bei der oben geschilderten Zerlegung der Salze erfolgende Umlagerung. Die Prozesse, welchen die Umwandlung der Maleïnsäure zuzuschreiben ist, und denen ein katalytischer Einfluß zukommt, haben das gemein, daß sie Änderungen der chemischen Energie herbeiführen und, so weit ein Urteil möglich ist, exothermisch verlaufen. Auch der Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure ist exothermisch. Nicht alle exothermischen Prozesse üben die gleiche Wirkung aus. Die Zerlegung von Essigsäureanhydrid und verschiedenen Estern durch Wasser beispielsweise ist ohne Wirkung. Es wird daher zu unterscheiden sein zwischen solchen Prozessen, welche eine Energieänderung in der Maleïnsäure hervorzurufen vermögen und zwischen solchen, welche dies nicht können. Habe ich früher angeführt, daß nach der Grübler'schen Auffassung die katalytische Wirkung verglichen werden kann mit dem Einfluß, den Eisen schon aus der Entfernung auf den Magneten ausübt, so stellt Skraup, indem er auf die Ähnlichkeit mit den Resonanz-,

1) Ber. der chem. Ges. **23**, 1926.

resp. Influenzerscheinungen aufmerksam macht, folgendes Bild auf: Bei manchen chemischen Prozessen entstehen Schwingungen, welche in anderen, chemisch unbeteiligten Molekeln wieder Schwingungen erzeugen, welche dann rein für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, eine totale Änderung in der Struktur herbeiführen. — Um diese Schwingungsänderungen zu verstehen, stellt Skraup[1]) eine neue Theorie der Doppelbindung auf, welche hier vorläufig nicht näher erörtert werden kann. Auch Werner[2]) hat sich mit der Modifizierung der Wislicenus'schen Hypothese befaßt, und auf Grund seiner Anschauungen dieselbe folgendermaßen erklärt:

Bei der Doppelbindung, die durch das folgende Symbol wiedergegeben wird:

Fig. I.

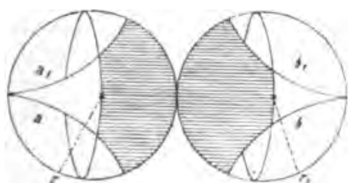
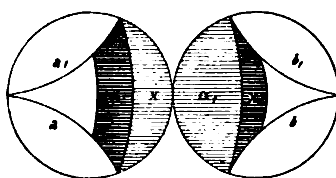


Fig. II.



sind die Oberflächenbeträge der beiden Kohlenstoffsphären in der Weise als Bindeflächen in Anspruch genommen, daß a von H; a_1 von COOH, b von H; b_1 von COOH in der Maleïnsäure in Anspruch genommen wird. Die gegenseitige Anziehung der beiden Kohlenstoffatome ist sowohl auf x und x_1, als auf α und α_1 verteilt. Letzterer Betrag verhindert gegenüber der einfachen Bindung (Fig. I) die spontane Drehung. Wird nun dieser Betrag teilweise anderweitig in Anspruch genommen, z. B. durch die Jodatome, welche Maleïnsäureester in Fumarsäureester verwandeln, so wird derselbe geschwächt und schließlich durch das Bestreben der COOH-Gruppen, sich möglichst nahe an die Wasserstoffatome zu stellen, vollständig überwunden. Hier bleibt nur dunkel, worin dieses „in Anspruch nehmen" besteht. Denn nach den landläufigen chemischen Begriffen heißt doch wohl die in „Anspruchnahme eines Bindungsbetrags" eine Verbindung, und damit hätten wir wieder die Addition. — Endlich soll zum Schluß dieses Kapitels noch erwähnt werden, daß sich eine Säurefamilie, welche sich lange unter abenteuerlichen Masken in der chemischen Litteratur herumgetrieben hat: die Oxytetrin-, -pentin-, -hexinsäure u. s. w. nunmehr demaskiert hat,

1) l. c. p. 146.
2) Vierteljahrschrift der Züricher naturforschenden Ges. 36, 14.

wobei die Homologen der Fumarsäure zum Vorschein kamen, nachdem schon im Vorjahre die Oxytetrinsäure als Mesakonsäure erkannt worden war [1]).

Wie wir oben an den asymmetrischen Kohlenstoff den asymmetrischen Stickstoff angeschlossen haben, so erscheint es geeignet an die eben besprochenen Körper, denen die gemeinschaftliche Gruppe



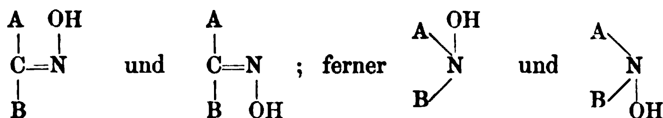
eigen ist, die große Klasse der Derivate mit dem Atomkomplex



anzureihen. Hier gelangen wir zu einem Felde, auf dem die üppigste Vegetation seit kurzer Zeit emporgeschossen ist, auf dem in einer Schnelligkeit Erfolge erzielt worden sind, die uns wohl mit einem gewissen Stolze auf die Ausbildung der synthetischen Reaktionen blicken lassen. Werfen wir den Blick zurück auf die Anfänge des Studiums dieser Körperklasse, so haftet er auf dem Samenkorn: „Hydroxylamin". Was ist Hydroxylamin? Der Name klingt so einfach, es kann nichts anders sein als HO mit NH_2. So lange wir auch den Namen gebrauchen, so lange wir uns des Hydroxylamins als eines köstlichen Reagenzes bedienen, das Hydroxylamin selbst hat erst im letzten Jahre [2]) das Auge des Chemikers gesehen — bis dahin waren uns nur Lösungen desselben und Derivate bekannt. Wir haben uns hier allerdings nur mit den letzteren und zwar mit solchen zu beschäftigen, in denen kohlenstoffhaltige Gruppen eingetreten sind. Die Derivate des Hydroxylamins lassen sich in drei Klassen einteilen: 1) Alkylierte Abkömmlige, 2) Hydroxamsäuren, 3) Oxime.

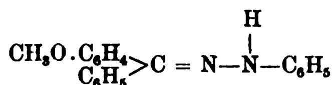
Über allen drei Klassen wird zur Zeit eifrig gearbeitet. Am längsten bekannt sind seit Lossens denkwürdigen Untersuchungen die isomeren Hydroxamsäuren, für die die modernen Theorieen noch keine völlig befriedigende Erklärung gegeben haben. Wohl sind Hypothesen aufgestellt worden über die räumliche Konfiguration des Hydroxylamins, ja sogar über die der Stickstoffverbindungen überhaupt, allein das Experiment hat noch nicht alle aus den Hypothesen sich ergebenden Folgerungen als zutreffend erwiesen. Der Entscheid steht also noch aus. Indes wollen wir, um die einschlägigen Verhältnisse verständlich machen zu können, vorläufig die am meisten gebräuchliche Vorstellung von Hantzsch und Werner benützen. Dieselbe ist durch folgende Figuren charakterisiert:

1) Vgl. P. Walden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2025. Semeonoff, Journ. russ. Ges. **23**, 430.
2) C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **10**, 101.

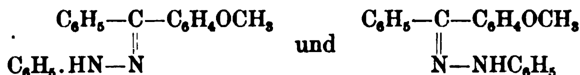


Danach müssen 2 Monoxime existieren, wenn der am Stickstoff doppelt gebundene Kohlenstoff mit zwei verschiedenen Resten A und B verbunden ist, und es müßten 2 isomere β-Alkylhydroxylamine existieren, wenn die Formeln richtig sind, d. h. wenn die Lage des Hydroxyls wirklich fixiert ist. Während man nun Oxime in der That vielfach in isomeren Formen aufgefunden hat, ist dies bei den Alkylhydroxylaminen noch nicht geglückt. Man hat zwar die denkbar günstigsten Versuchsbedingungen gewählt, indem man Reste einführte, die die Krystallisationsfähigkeit der Verbindung erhöhten und die zu gut krystallisierten Salzen führten, man hat sogar sein Augenmerk darauf gerichtet, ob die Isomerie letzterer Art sich vielleicht nur in Enantiomorphie äußere, hat, analog wie bei den optisch aktiven Basen, Spaltungsversuche mit Weinsäure angestellt, aber ohne Erfolg. Es sei hier nur an die Arbeiten von Behrend und König[1]) erinnert, bei denen namentlich das β-Benzylhydroxylamin einem eingehenden Studium unterzogen wurde. Wir müssen also vorläufig auf den Beweis dafür, daß die Hydroxylgruppe in den Alkylhydroxylaminen in einer bestimmten Lage so fixiert sei, daß dieselbe bald A bald B zugewendet sei, verzichten und müssen die beiden nicht an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome für gleichwertig auch im räumlichen Sinne halten. Erst kurz vor Jahresschluß ist ein Fall beschrieben worden, welcher zum ersten Mal die Andeutung einer Isomerie auch bei Stickstoffverbindungen von anderem als Oxim- bezw. Hydroxamtypus aufweisen soll.

Dieser Fall betrifft das Phenylhydrazon des Anisylphenylketons[2]):



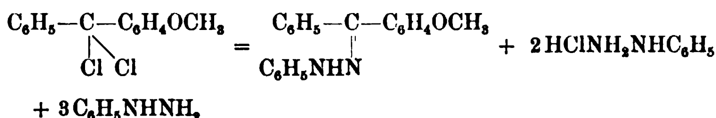
Die beiden Formen sollen durch folgende Bilder illustriert werden:



Die Darstellung ist die folgende: Wird das Keton auf die übliche Weise mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin behandelt, so entsteht das normale Hydrazon vom Schmelzpunkt 132°, ohne daß selbst kleine Mengen eines isomeren Körpers nachzuweisen wären.

1) Lieb. Ann. **263**, 175 u. 339.
2) A. Hantzsch u. F. Kraft, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3525.

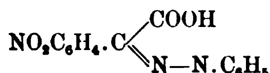
Wird dagegen das Anisylphenylketonchlorid mit Phenylhydrazin in Chloroformlösung behandelt, so entsteht neben salzsaurem Hydrazin



+ $3C_6H_5NHNH_2$

das normale Hydrazon und ein bei 100° unscharf schmelzendes Produkt. Letzteres ist in geringerer Menge vorhanden. Die Reinigung desselben geschieht durch Krystallisieren aus Äther bezw. Alkohol. In Äther ist das Isomere leichter löslich, morphologisch und im Verhalten gegenüber den übrigen Lösungsmitteln sind Unterschiede kaum wahrzunehmen. Am meisten differieren die Schmelzpunkte: 132 bezw. 90°. In chemischer Beziehung unterscheiden sich die beiden Isomeren insofern, als das niedriger schmelzende weniger beständig ist und leichter verharzt. Der Übergang der einen Form in die andere ist noch nicht mit Sicherheit durchgeführt. Dieser Fall soll nach der Meinung der Entdecker dieser Isomerie historisch für die Stereoisomerie der Hydrazone dasselbe bedeuten, was die Auffindung der isomeren Benziloxime für die Stereoisomerie der Oxime bedeutet hat. Hoffen wir, daß die Reaktion sich verallgemeinern läßt und auch aus anderen asymmetrischen Ketonchloriden durch Hydrazine je zwei stereoisomere Hydrazone entstehen.

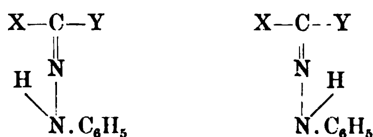
Die beiden Forscher Victor Meyer und K. Auwers[1]), welchen an der Ausarbeitung der Gruppe der Oxime neben Beckmann der bedeutendste Anteil mitzuerkannt werden muß, geben eine Kritik zu der soeben zitierten Hantzsch'schen Arbeit, die aus mehrfachen Gründen unser Interesse in Anspruch nimmt. Zunächst vermögen sie in der Auffindung der isomeren Hydrazone des Anisylphenylketons nichts prinzipiell Neues zu erblicken, da schon früher Fehrlin[2]) konstatiert hatte, daß das Hydrazon der o-Nitrophenylglyoxylsäure in zwei isomeren Formen auftritt. Da die Fortsetzung[3]) des Studiums dieser Verbindung:



gezeigt hat, daß die Isomerie auch in den Derivaten der beiden Körper erhalten bleibt, so nehmen sie an, daß „physikalische Isomerie" nicht vorliegt. Die Thatsache ferner, daß beide Isomere bei der Reduktion ein und dasselbe Produkt, das Hydrazon des Isatins

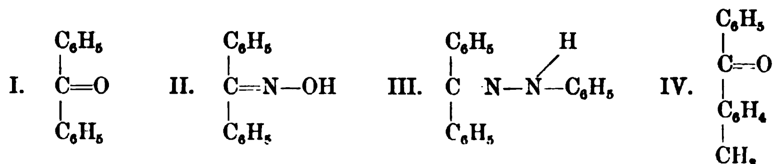
1) Ber. der deutschen chem. Ges. **24**, 4227.
2) ibid. **23**, 1574.
3) ibid. **23**, 3617.

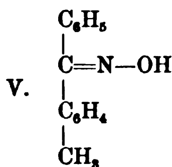
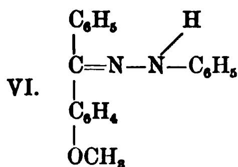
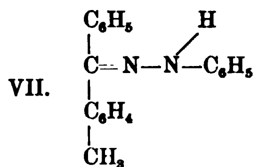
ergaben, soll es wahrscheinlich machen, daß hier die Isomerie eine stereochemische sei. Es sei von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß die für das Hydroxylamin aufgestellte stereo-chemische Hypothese auch auf das Phenylhydrazin Anwendung finden könne. Im übrigen halten V. Meyer und K. Auwers, in deren Laboratorium unterdessen noch einige andere Hydrazone in je zwei verschiedenen gut charakterisierten Modifikationen erhalten worden sind, an ihrer Hypothese fest und drücken die Isomerie der Hydrazone durch folgende Formelbilder aus:



Welche Formeln den Vorzug verdienen, ist zur Zeit noch nicht endgültig entschieden. Es fragt sich übrigens meiner Meinung nach sehr, ob die beiden einander gegenüberstehenden Hypothesen die einzig zulässigen sind. Die Reaktionen der Oxime und Hydrazone sind noch viel zu wenig studiert. Mit Recht betonen V. Meyer und Auwers, daß wenn eine Reaktion allgemeiner Natur, wie die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung (s. p. 161), als Beweis für die eine oder andere Konfiguration herangezogen werde, das Wesen dieser Umlagerung selbst erst genügend erkannt sein müsse. Solange noch die Möglichkeit bleibt, für die verschiedenen Isomeren verschiedene Strukturformeln aufzustellen, wird die Überzeugung, daß stereochemische Isomerie vorliege, erst dann Jedermann einleuchten, wenn die Strukturformeln die Eigenschaften und das Verhalten der betreffenden Körper nicht mehr erklären. Hier müssen nun wieder zwei prinzipielle Fragen entschieden werden. Erstens: wie steht es mit der „physikalischen Isomerie", und zweitens: wann tritt der Stickstoff in den Oximen, Hydrazonen u. s. w. drei und nicht fünfwertig auf? Es ist oben darauf hingewiesen worden, daß gewisse Ketone in zwei Modifikationen existieren. Die Hydrazone entstehen aus den Ketonen bezw. ihren Chloriden, ebenso die Oxime. Sollte da nicht ein deutlicher Fingerzeig gegeben sein, welcher spezielle Teil der Molekel die Ursache der Isomerie ist?

Man vergleiche:

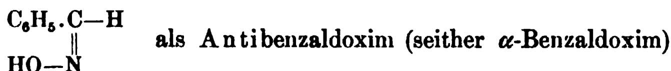


V.  VI.  VII. 

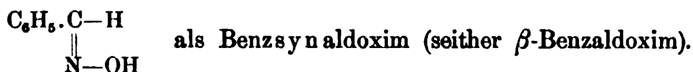
Isomere Modifikationen kennt man von I, IV, V und VI. Bei II, III und VII fehlen dieselben. Wenn VI Isomerie bedingt, warum nicht auch VII? Das wird gewiß bejaht werden. Möglicherweise sind es nur die spezifischen Eigenschaften der Substanzen, die es bis jetzt erschwert haben, bei II und III isomere Produkte aufzufinden. Solange hierüber nicht mehr Material vorliegt, bleibt die Frage offen, ob die Ursache dieser Isomerieen nicht einfach in dem Komplex C=O bezw. C=N zu suchen ist. Wie sie hierbei erklärt werden können, ist oben angedeutet worden.

Wir wenden uns nun zu den Oximen. In bezug auf die Nomenklatur derselben ist vorgeschlagen[1]) worden, folgende Bezeichnungen einzuführen: Amphi, Syn und Anti. Danach erscheint

I. Bei den Aldoximen:



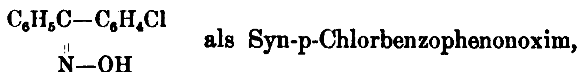
als Antibenzaldoxim (seither α-Benzaldoxim)



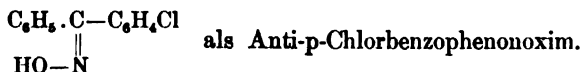
als Benzsynaldoxim (seither β-Benzaldoxim).

Allgemein werden die Nitrilbildenden wegen der Nachbarschaft vom Oximhydroxyl mit dem Aldehydwasserstoff als Synaldoxime bezeichnet. In der Fettreihe kommen nur solche vor. Die Stereoisomeren fehlen.

II. Bei den Ketoximen:

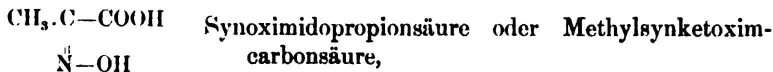


als Syn-p-Chlorbenzophenonoxim,

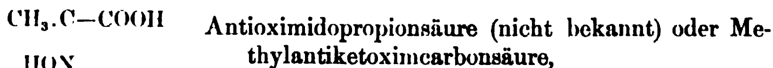


als Anti-p-Chlorbenzophenonoxim.

III. Oximidocarbonsäuren:

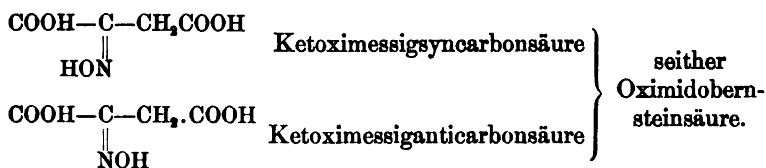


Synoximidopropionsäure oder Methylsynketoximcarbonsäure,

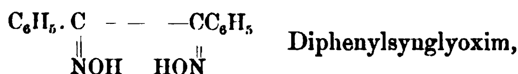


Antioximidopropionsäure (nicht bekannt) oder Methylantiketoximcarbonsäure,

1) A. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 3481.



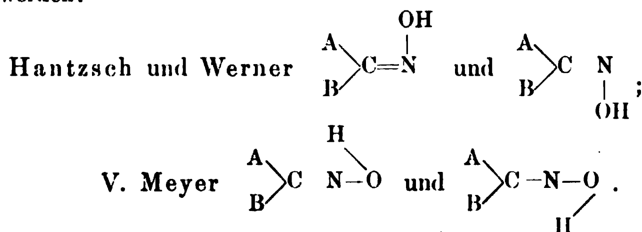
IV. Dioxime:



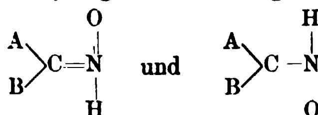




Ehe wir in die Besprechung der im letzten Jahre neu entdeckten isomeren Oxime eintreten, müssen wir noch einmal uns vorführen, ob die Konfiguration, welche den Körpern in den soeben aufgeführten Bildern zugelegt wird, in der That die einzig zulässige ist. Wohl giebt es eine Ansicht, nach der überhaupt mit einer gewissen Zähigkeit, solange es irgend wie nur auf dem Papier geht, die Isomerieen durch verschiedene Strukturformeln dargestellt werden. Der Kampf über die Berechtigung dieser Ansicht wogt ja noch immer hin und her und der einzelne muß dazu Stellung nehmen. Ein gewissenhafter Berichterstatter sollte sich allerdings geziemender Neutralität befleißigen, aber es handelt sich ja bei diesen Berichten darum, mit denselben zugleich auch dem Fortschritt der Wissenschaft zu dienen, und so möge denn ausgesprochen werden, daß die Einführung stereochemischer Vorstellungen entschieden auch da von Vorteil ist, wo die Thatsachen dieselbe nahe legen, wenn sie auch noch nicht absolut dazu zwingen. Sollten die Vorstellungen irrige sein, so wird schon in der weiteren Entwickelung das Experiment den nötigen Hemmschuh einlegen. Für den speziellen Fall der Oxime sind zwei Hauptideen ausgesprochen worden, welche im folgenden Beispiel deutlich werden:



Beide haben das gemeinschaftlich, daß sie den Stickstoff dreiwertig annehmen, obwohl auch unter Annahme des fünfwertig gesättigten Stickstoffs Stereoisomerie erwartet werden kann, wie die folgenden von der „Stickstoffpyramide“[1]) abgeleiteten Konfigurationen ersehen lassen:

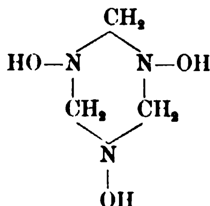


Solange aber die Frage über die Tautomerie der Gruppe $CO-CH_2$ und $COH-CH$ nicht entschieden ist, so lange wird auch hier der definitive Entscheid fehlen, und da die Hantzsch-Werner'schen Formeln wenigstens gewisse Reaktionen der einzelnen Isomeren, wie den Wasseraustritt, leicht ersichtlich machen, so sollen dieselben vorläufig für die Berichterstattung adoptiert werden.

Das einfachste Oxim ist das folgende, abzuleiten vom Formaldehyd:



Aus diesem ist dasselbe im letzten Jahre in der That erhalten worden[2]). Schon in der Kälte entstand ein polymeres Produkt mit 87 Prozent Ausbeute. Die Substanz ist etwas hygroskopisch, in Wasser und organischen Lösungsmitteln nicht löslich, dagegen in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien löslich. Aus letzterer Lösung ist die Substanz durch Säuren nicht wieder fällbar. Bei 132—134°, langsam bei 100°, verflüchtigt sich das Oxim als normale Verbindung: CH_2NOH; rasch im Reagenzglase erhitzt vergast es, wobei der Dampf in Wasser und Blausäure zerfällt, während ein Teil im Glase in Tropfen erscheint. Die Verbindung reduziert Metallsalze stark. Derivate waren noch nicht darstellbar. Natriumamalgam entwickelt Methylamin. Das einfache Oxim selbst kann nur in Lösung erhalten werden, indem die polymere Modifikation mit Wasser oder Alkohol bei 100°, oder mit indifferenten Lösungsmitteln über 135° erhitzt wird. Die Lösung ist haltbar, wenn sie nicht zu konzentriert ist und auch nicht zu lange steht. Aus Analogiegründen wird für das Polymere die Formel $(H_2C:NOH)_3$ abgeleitet und diese folgendermaßen aufgelöst:



1) C. A. Bischoff, Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 1970.
2) R. Scholl, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 573.

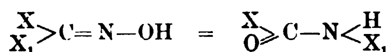
Das Polymere, wie der einfache Körper, lassen sich durch Spaltung mit Säuren in die Ausgangsmaterialien, Formaldehyd und Hydroxylamin, zurückzerlegen. —

Die Bestimmung der räumlichen Konfiguration stereoisomerer Oxime soll nach Hantzsch[1]) auf folgendem Wege möglich sein:

Isomere Aldoxime liefern bei gewöhnlicher Temperatur Acetylproducte; die der α-Reihe waren bekannt, die der β-Reihe sind jetzt neu aufgefunden worden. Die Oxime selbst gehen durch Spuren von Salzsäure und α-Körpern in die β-Verbindungen über, die Acetyl-β-Oxime werden durch diese Reagentien in α-Verbindungen verwandelt, zeigen aber dasselbe Verhalten, wie die durch Phenylcyanat entstehenden Carbanilidprodukte.

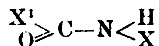
Die isomeren Acetylverbindungen werden durch Natronlauge oder Ammoniak glatt zu den ursprünglichen Verbindungen verseift. Alkalicarbonate verwandeln bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rasch die β-Acetylderivate in Essigsäure und Nitrile, während die α-Produkte lediglich verseift werden — wenn auch langsamer, als durch freies Alkali. Das Verseifungsprodukt gehört der α-Reihe an. Wegen der Umlagerung, welche die β-Acetylderivate durch Mineralsäuren erleiden, ist ihre Darstellung nicht mittels Acetylchlorid möglich, sondern es muß die eben zureichende Menge von Essigsäureanhydrid verwendet werden. Die qualitative Prüfung würde also folgendermaßen vorgenommen werden: Man löst etwas Oxim in wenig Acetanhydrid, schüttelt mit Eiswasser, filtriert eventuell und fügt überschüssige feste Soda zu. Wird ein in Natronlauge unlösliches Öl (Nitril) abgeschieden, so lag ein β-Oxim vor; löst sich das Öl beim Erwärmen in Natronlauge, so lag ein α-Oxim vor.

Die Ketoxime erfahren bekanntlich durch ein Säuregemisch die Beckmann'sche Umlagerung in die isomeren Säureanilide:



$$\begin{matrix}X\\X_1\end{matrix}\!>\!C{=}N{-}OH \;=\; \begin{matrix}X\\O\end{matrix}\!\geqslant\!C{-}N\!<\!\begin{matrix}H\\X_1\end{matrix}$$

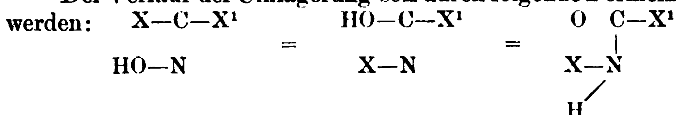
Ist X und X^1 identisch, so kann nur ein Anilid entstehen, sind sie verschieden, so kann neben dem oben stehenden noch



$$\begin{matrix}X^1\\O\end{matrix}\!\geqslant\!C{-}N\!<\!\begin{matrix}H\\X\end{matrix}$$

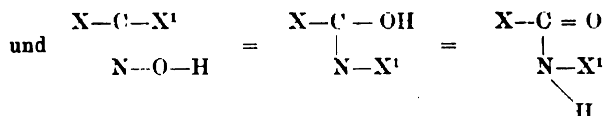
sich bilden. Thatsächlich werden stereoisomere Ketoxime verschieden umgelagert.

Der Verlauf der Umlagerung soll durch folgende Formeln dargestellt werden:

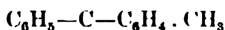


$$\begin{matrix}X{-}C{-}X^1\\ \\HO{-}N\end{matrix} \;=\; \begin{matrix}HO{-}C{-}X^1\\ \\X{-}N\end{matrix} \;=\; \begin{matrix}O\;\;C{-}X^1\\ \quad|\\X{-}N\\ \;/\\H\end{matrix}$$

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 13.



Hiernach wird angenommen, daß das Hydroxyl mit dem räumlich nächstliegenden Radikal den Platz wechselt, woraus aber umgekehrt auf die Stellung der Hydroxyle geschlossen werden kann. Diese Umlagerungen verlaufen allerdings bei beiden Oximen selten ganz glatt. Meist wird nur das „stabile“ glatt umgelagert, während das „labile“ zwar vorherrschend das zugehörige Anilid liefert, aber auch wechselnde Mengen des zur stabilen Verbindung gehörigen Anilides. Die Mengenverhältnisse hängen im letzteren Falle ab von der Natur der Verbindung. Darum soll nun auch ein Schluß auf die Stabilität der Verbindung gezogen werden können. Es hat sich ergeben, daß beim Tolylphenylketon das Oxim



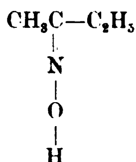
HON

das beständigere ist: Das Hydroxyl wendet sich zum Phenyl, nicht zum substituierten Phenyl, und gleiches gilt für die Chlorbenzophenooxime. Umgekehrt dagegen liegt der Fall beim Methoxybenzophenon. Das Verhalten der Acetylverbindungen entspricht den oben geschilderten Reaktionen.

Die Ausführung der Versuche[1]) geschah bei den asymmetrischen Fetten wie aromatischen Ketoximen stets unter Anwendung von Phosphorpentachlorid. Dasselbe wurde in die absolut-ätherische Lösung des Ketoxims bis zum Aufhören der Gasentwickelung eingetragen; die vom Überschusse des Chlorides abgegossene Lösung hinterließ, nach dem Behandeln mit kaltem Wasser, wenigstens wenn die niedriger molekularen Oxime vorgelegen hatten, in der Regel keinen merklichen Rückstand. Die gebildeten substituierten Säureamide waren in die wässerige Schicht übergegangen und teilweise im Entstehungszustande sogleich weiter in Säure und Amin zerlegt worden. Es wurde daher die wässerige Flüssigkeit in den meisten Fällen sogleich auf die Spaltungsprodukte weiter verarbeitet. Zu diesem Behufe wurde mit überschüssigem Alkali gekocht, das übergehende Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen und die so fixierten Aminbasen in Form der Platinsalze untersucht. Dann wurde der alkalische Rückstand angesäuert und wieder destilliert; die übergehenden Fettsäuren wurden durch Silberoxyd von der Salzsäure befreit, in die Silbersalze verwandelt und analysiert. Sämtliche Ketoxime haben hierbei je zwei verschiedene Amine und je zwei verschiedene Fettsäuren geliefert.

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 4019.

sich also wie Gemische der beiden möglichen stereoisomeren Formen verhalten. Als Beispiel diene das Methyläthylketoxim



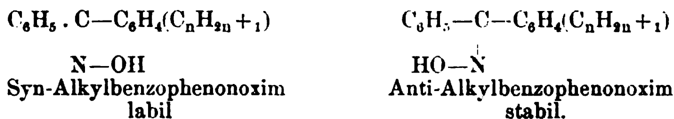
Die Spaltungsprodukte waren einerseits Äthylamin (mindestens $^2/_3$),
Methylamin (mindestens $^1/_3$),
andererseits Essigsäure (vorwiegend),
Propionsäure (untergeordnet).

Das Ketoxim soll danach in folgenden Konfigurationen existieren:



Aus der Untersuchung des genannten, sowie des Methylnormalpropyl-, Methylhexyl- und Methylisopropylketoxims wird gefolgert: Die Ketoxime mit zwei verschiedenen Alkoholradikalen lassen sich als ölige Substanzen nicht in zwei gesonderte Stereoisomere zerlegen. Sie geben jedoch bei der Umlagerung, bezw. Spaltung stets ein Gemisch zweier Fettsäuren und zweier Aminbasen, verhalten sich also wie Gemische. Ob diese Gemische von vornherein wirklich vorhanden sind, oder ob das betreffende Oxim an sich einheitlich ist, und sich erst unter den Bedingungen der Umlagerung zum Teil in die zweite Konfiguration verwandelt, bleibt zur Zeit unentschieden. Als Schlußsatz wird endlich ausgesprochen, daß von „allen Alkoholradikalen das Methyl die stärkste abstoßende Wirkung auf das Hydroxyl der Oximgruppe der Ketoxime besitzt".

In der aromatischen Reihe[1]) ließen sich die Verhältnisse besser verfolgen. Auch hier zeigte sich die abstossende Wirkung der Alkoholradikale auf das Oximhydroxyl bei allen alkylierten Oximen des Benzophenons. Überall ist das Synalkyloxim gegenüber dem Antialkyloxim unbegünstigt.



Syn-Alkylbenzophenonoxim labil — Anti-Alkylbenzophenonoxim stabil.

Auf die Konfiguration der aromatischen Ketoxime sind von Einfluß:

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 4025.

I. die Größe der Alkoholradikale; II. ihre Konstitution; III. ihre Stellung im Kern. Analog den Alkoholradicalen verhalten sich: Halogene, Wasser- und Ammoniakreste mit Ausnahme des Methoxyls.

In bezug auf Punkt I. hat sich ergeben, daß die abstoßende Wirkung des Alkoholradikales auf die Hydroxylgruppe mit wachsender Größe des Radikales abnimmt, oder mit anderen Worten, mit wachsender Entfernung der Methylgruppe vom Hydroxyl. Punkt II. wurde an der Propyl- und Isopropylgruppe studiert; danach soll die aufgefundene Beziehung dahin verallgemeinert werden, daß ein normales Alkyl eine geringere abstoßende Wirkung ausübt, als ein Isoradikal oder umgekehrt, daß die abstoßende Kraft eines Alkyles um so größer ist, je mehr Methylgruppen dasselbe enthält. Ich möchte hier noch einmal darauf aufmerksam machen, daß diese Beziehungen eine große Ähnlichkeit aufweisen mit denjenigen, welche ich bei den Alkylbernsteinsäuren, bezw. Maleïnsäuren festgestellt habe. Der Unterschied ist nur der, daß es sich dort um das Verhältnis CH_3 zu COOH, hier um die Beziehung CH_3 zu NOH handelt. Auch die hemmende Wirkung der Alkoholradikale auf die Umlagerung trat hier hervor; vergleiche die Kollisionen zwischen Methyl und Carboxyl bei den methylierten Bernsteinsäuren.[1])

Was endlich den III. Punkt anbetrifft, so ist bisher folgendes eruiert worden:

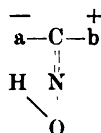
1) Der Einfluß der Para- und Meta-Stellung ist kaum von Bedeutung. Dagegen äußert sich auch bei den in Rede stehenden Reaktionen der Einfluß der Orthostellung sehr bedeutend. Die abstoßende Wirkung macht sich hier infolge der größeren Nähe der Gruppe viel energischer geltend. Zwar verhindert der o-Substituent beim o-Tolylphenyl und Xylylphenylketoxim noch nicht völlig die Bildung der Synmodifikation, aber er macht die Konfiguration sehr labil; die beiden Modifikationen existieren noch bei den Ketoximen, aber nicht mehr bei den Aldoximen. Ähnliches hat sich auch bei der in Orthostellung befindlichen Amidogruppe ergeben[2]): Vom o-Amidoacetophenon ist nur ein Oxim erhalten worden, vom o-Amidobenzophenon dagegen existieren deren zwei:


$C_6H_5 . C-C_6H_4NH_2$ / $N-OH$ und $C_6H_5-C \cdot C_6H_4NH_2$ / $HO-N$

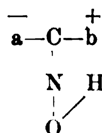
Die stereochemische Isomerie der Ketoxime äußert sich auch in chemischer Verschiedenheit[3]): die niedriger schmelzenden sind erheblich saurer als die höher schmelzenden. Allerdings liegt hier kein so exaktes Zahlenmaterial vor, wie dies die Bestimmung des Leit-

1) C. A. Bischoff, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1087.
2) K. Auwers u. F. v. Meyenburg, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **24**, 2373.
3) V. Meyer, Lieb. Ann. der Chemie **264**, 121.

vermögens bei den zweibasischen Säuren zu geben ermöglicht hat, aber es läßt sich die Verschiedenheit doch deutlich erkennen. So fällt aus der Lösung der Ketone $C_6H_5COC_6H_4Br$ und $C_6H_5CO.C_6H_4(OCH_3)$ in 3 Molekeln salzsaurem Hydroxylamin und 9 Molekeln Natron das hochschmelzende Oxim schon durch Zusatz von viel Wasser, das niedrig schmelzende erst beim Ansäuern der alkalischen Lösung. Auch die Lösungen der reinen Oxime zeigen dieselbe Verschiedenheit. Von V. Meyer wird dies dahin gedeutet, daß in den negativeren Verbindungen das Wasserstoffatom sich in der Nähe des negativeren Radikales befindet:



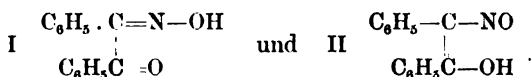
während in der weniger „negativen" Verbindung der Ausgleich durch folgende Konfiguration stattfindet:



Zum Schlusse dieses Kapitels wollen wir noch einmal auf das Verhältnis der stereochemischen Auffassung zu der strukturchemischen eingehen. Letztere ist insbesondere von Claus[1]) aufrecht erhalten worden. Claus betrachtet das eine der Benzilmonoxime als Oximido-, das andere als echte Nitrosoverbindung. Dagegen erheben K. Auwers und V. Meyer[2]) den Vorwurf, daß Claus einen Umstand gänzlich unberührt lasse, welcher für die behandelte Frage von entscheidender Bedeutung sei; die durch planmäßige Untersuchung ermittelte Thatsache, daß:

das Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$ nur ein Oxim,
die Monosubstitute $C_6H_5COC_6H_4X$ zwei Oxime,
die sym. Bisubstitute $XC_6H_4COC_6H_4X$ wieder nur ein Oxim liefern.

Für die Strukturverschiedenheit der Benzilmonoxime:



kann nur die eine chemische Thatsache geltend gemacht werden, daß sich die erste Verbindung leichter in der Kälte durch überschüssiges Hydroxylamin in das Dioxim verwandeln läßt, als die zweite. Dies ist aber kein Unterschied der Art, sondern nur des Grades. Der Unterschied besteht nämlich darin, daß sich die erste Verbindung sowohl durch freies, als durch salzsaures Hydroxylamin in der Kälte weiter oximiren läßt, während die Verbindung II. in der Kälte nur mit freier Base reagiert. Dagegen ergiebt sich in folgenden Punkten völlig gleiches Verhalten:

1) Journ. f. pr. Chemie [2] **44**, 312.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3267.

1) Verdünntes Alkali löst beide gleich leicht und zwar mit gelber Farbe.

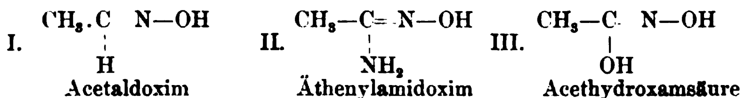
2) Die Alkalisalze sind bei beiden Körpern in konzentrierter Lauge schwerlöslich.

3) Beide zeigen die gleiche Leichtigkeit beim Übergang in Methyl-, Benzyl- und Säureester.

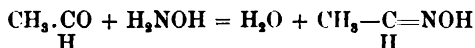
4) Die Säureester regenerieren bei gleicher Behandlung bei beiden in derselben Weise die Oxime.

Auch die analoge Bildungsweise und die völlige Gleichartigkeit des Zerfalles spricht gegen die Strukturverschiedenheit.

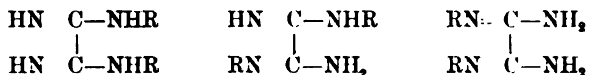
Als Übergangsglieder zwischen den Oximen und den Hydroxamsäuren können die Amidoxime bezeichnet werden:



Die erste Verbindung wird bekanntlich gemäß der Gleichung



aus Acetaldehyd dargestellt. Die Ausdehnung dieser Reaktion auf die Säureamide der Fettreihe ergab jedoch einen anderen Verlauf, indem es hier zur Abspaltung von Ammoniak kam und statt der Verbindung II. die Verbindung III. erhalten wurde[1]). Danach scheinen die Amidoxime sehr reaktionsfähiger Natur zu sein, und in der That ist es F. Tiemann und seinen Schülern gelungen, dieselben in interessante Verbindungen umzuwandeln. Hierbei wurde die Mitteilung gemacht, daß die aus den Thatsachen zur Erklärung der Konstitution gezogenen Schlüsse sich in vieler Hinsicht widersprechen, und daß die Bildungsweisen und Umsetzungen der disubstituierten Oxalendiamine speziell

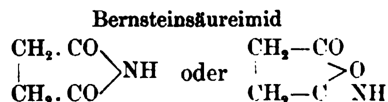


in einfachster Weise zu deuten sind, wenn man annimmt, daß die betreffenden Verbindungen unter verschiedenen Umständen im Sinne von den drei Formeln reagieren können, so daß also hier eine „dreifache Tautomerie" vorhanden wäre. Besonderes Interesse erwecken diejenigen im letzten Jahr neu aufgefundenen Methoden, welche zu Oximen von stickstoffhaltigen Ringen führen, da dieselben einen Bei-

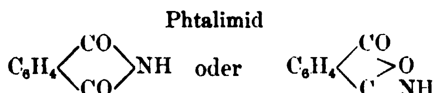
1) C. Hoffmann, Ber. der deutsch. chem. Ges. **22**, 2854.

trag liefern zur Erörterung der Frage, wie sind die Imide der zweibasischen Säuren eigentlich konstituiert?

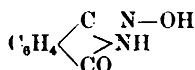
Bernsteinsäureimid



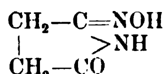
Phtalimid



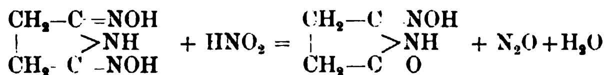
Bekanntlich reagiert Hydroxylamin auf o-Cyanbenzoesäureäthylester so, daß unter sofortiger Alkoholabspaltung das Phtalimidoxim entsteht:



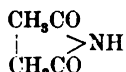
Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Äthylencyanid hat nun in der That zum Succinimidoxim geführt:[1])



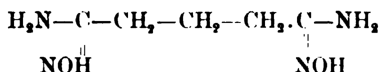
Diese Verbindung entsteht auch aus dem Succinimidodioxim durch Behandeln mit der nötigen Menge Natriumnitrit und Salzsäure:



Der Überschuß von Nitrit führt dann zu dem Succinimid selbst.

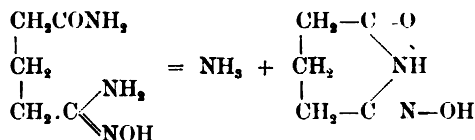


Diese glatten Übergänge scheinen also in der That dafür zu sprechen, daß das Succinimid die symmetrische Formel besitzt. In der Glutarsäurereihe ist dieselbe Tendenz zur Ringbildung vorhanden. Ja sie erscheint hier sogar noch gesteigert, denn das Glutarendiamidoxim



liefert nach dem Ersatz einer Oximidgruppe durch Sauerstoff direkt das Glutarimidoxim, wenn man die Lösung des zuerst entstandenen Butenylamidoximcarbonsäureamides eindampft:

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3425, 3427.

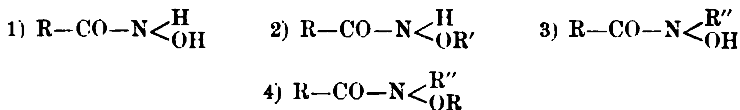


Das Auftreten von Isomeren ist unter den Abkömmlingen der Amidoxime bisher nicht beobachtet worden[1]).

Die Konstitution der Hydroxamsäuren und ihrer Substitutionsprodukte ist auch im letzten Jahre nicht definitiv festgestellt worden. Doch soll erwähnt werden, daß Tiemann, welcher sich eingehend mit dem Studium mancher Derivate beschäftigt hat, dieselben immer noch für im Ammoniakrest hydroxylierte Säureamide der allgemeinen Formel RCO.NH.OH erklärt[2]).

Die eigentümlichen Isomerieen beziehen sich seiner Meinung nach immer auf Verbindungen, in deren Molekeln eine Oximidgruppe :NOH, oder eine Alkyloximidgruppe :NOR oder eine Acyloximidogruppe :NO.COR angenommen werden muß. Da durch die Arbeiten von E. Beckmann, R. Behrend, H. Goldschmidt, A. Hantzsch, V. Meyer und A. Werner dargethan ist, daß die Isomerie vieler oximid-, bezw. alkyloximid- und acyloximidartiger Verbindungen auf der räumlich verschiedenartigen Stellung der doppelt gebundenen Gruppen: NOH, NOR, NO.COR beruht, so sollte man meinen, müßten sich die merkwürdigen Isomerieen der Hydroxamsäuren nach demselben Prinzip erklären lassen, wie die bei den Aldoximen und Ketoximen beobachteten Isomeriefälle. Dies hat nun in der That in letzter Zeit A. Werner[3]) versucht, gestützt auf den von ihm experimentell erbrachten Beweis, daß die „physikalisch" isomeren Derivate der Benzhydroxamsäure in Wahrheit Stereoisomere sind. Den Gang der Beweisführung kann ich hier nur dahin andeuten, daß die Methode, welche zur Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Ketoxime verwendet wird (s. o.), auch hier die Hauptrolle spielt.

Die Hydroxamsäuren und ihre Derivate entsprechen den folgenden vier Formeln:



Die Verbindungen 1) bleiben als Hydroxamsäuren; 2) sind als deren Ester oder Äther zu bezeichnen; beide Klassen können in tautomeren Formen auftreten:



1) ibid. 3450. 2) ibid. 3447.

3) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **25**, 30; vgl. Lossen's Erwiderung ibid. p. 433.

3) sind Substitutionsprodukte der Hydroxamsäuren (Tautomerie ausgeschlossen);

4) ebenfalls ohne Tautomerie sind Äther bezw. Ester der substituierten Hydroxamsäure (3), z. B.

Äthylbenzhydroxamsäureäthyläther: $C_6H_5CO.N{<}^{C_2H_5}_{OC_2H_5}$

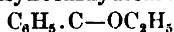
Die Hydroximsäuren entsprechen 2 Klassen:

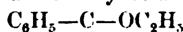
1) $^{R'O}_{R}{>}C{=}N{-}OH$ z. B. Äthylbenzhydroximsäure $^{C_2H_5.O}_{C_6H_5}{>}C{=}N{-}OH$

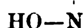
2) $^{R'O}_{R}{>}C \; N{-}OR''$ z. B. Äthylbenzhydroximsäureacetylester $^{C_2H_5}_{C_6H_5}{>}C{-}N \; O.COCH_3$

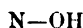
Die geometrische Isomerie tritt nun auf bei den letzten beiden Körperklassen, z. B.

Äthylsynbenzhydroximsäure und Äthylantibenzhydroximsäure


$C_6H_5.C{-}OC_2H_5$

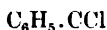

$C_6H_5{-}C{-}OC_2H_5$


$HO{-}N$

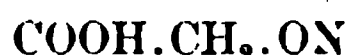

$N{-}OH$

Auch die Chloride der Hydroximsäuren vermögen als zwei Stereoisomere aufzutreten, z. B.:


$C_6H_5.C{-}Cl$


$C_6H_5.CCl$

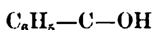
und


$COOH.CH_2.ON$


$N.O.CH_2COOH$

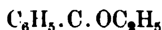
doch ist es noch nicht möglich gewesen, zu beweisen, welche der beiden Formeln den einzelnen Körpern zuerkannt werden muß.

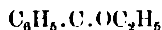
Es fehlt dagegen die geometrische Isomerie bei den Derivaten:


$C_6H_5{-}C{-}OH$


$N.OR$

Auf die Erklärung, welche Werner für diese auffallende Thatsache giebt, kann ich hier nicht näher eingehen, ich kann aber doch den Gedanken nicht unterdrücken, daß die Deutung der isomeren Hydroximsäuren auch noch auf anderem Wege möglich ist. Stellt man das Prinzip auf, daß in den ungesättigten Verbindungen die Existenz von Hydroxylgruppen unwahrscheinlich ist, und daß hier, so weit möglich, der Wasserstoff und Sauerstoff zur Sättigung der doppelten Bindungen, bezw. der übrigen Stickstoffvalenzen herangezogen werden, so ergiebt es sich in sehr einfacher Weise, warum im letzten Falle keine, in den vorerwähnten Fällen dagegen geometrische Isomerie auftritt. Die „Syn"- und „Anti"-Isomerie entspricht der der Fumar- und Maleïnsäure:

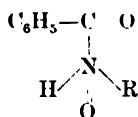

$C_6H_5.C.OC_2H_5$


$C_6H_5.C.OC_2H_5$


$O{-}N{-}H$


$H{-}N{-}O$

während die Hydroxamsäuren keine doppelte Bindung zwischen C und N aufweisen:

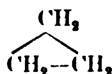


und daher Stereoisomerie ausgeschlossen ist.

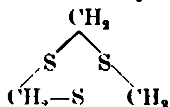
Ehe wir das Kapitel der Stereochemie verlassen, haben wir noch des Schwefels zu gedenken, der nunmehr auch zu stereochemischen Betrachtungen näher gerückt erscheint.

Die Stereochemie des Schwefels kann wohl als von van 't Hoff begründet angesehen werden. Die von Krüger[1]) beobachtete Isomerie des Dimethyläthylsulfinjodides wird von van 't Hoff in seinen „Ansichten über organische Chemie"[2]) als auf verschiedener räumlicher Lagerung der Atome beruhend hingestellt. Die neuerdings von E. Baumann und E. Fromm[4]) aufgefundenen isomeren Schwefelverbindungen liegen allerdings auf einem anderen Gebiet: auf dem der „Ringe". Die Stereoisomerie der ringförmigen Gebilde ist insbesondere von A. von Baeyer begründet worden, welcher nachwies, daß die gesättigte ringförmige Bindung von Kohlenstoffatomen in stereochemischer Hinsicht dieselbe Bedeutung besitzt, wie die doppelte Bindung in offenen Ketten. Die von A. von Baeyer bei den sechsgliedrigen Ringen gebrachten Hypothesen fanden dann auch auf die mindergliedrigen Ringe Anwendung und sind speziell von E. Buchner[3]) auf die Trimethylenderivate ausgedehnt und bei den Trimethylencarbonsäuren näher untersucht worden. Die Vergleichung des Trimethylens mit dem Trithiomethylen ergiebt folgende Analogie:

Trimethylen



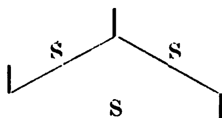
Trithiomethylen



Wenn durch den Zwischentritt von Schwefel die Lage der Methylengruppen nicht alteriert wird, so können im letzteren Falle dieselben räumlichen Verschiedenheiten auftreten wie im ersteren. Deswegen wird auch die Bezeichnungsweise in derselben Art gewählt: „fumaroïd" — „maleïnoïd", sowie „trans" und „cis". Im Trithiomethylen liegen die 3 Kohlenstoffatome und die drei Schwefelatome in einer Ebene, die Wasserstoffatome dagegen sind so gelagert, daß je 3 nach oben, 3 nach unten angeordnet erscheinen. Zur Dar-

1) Journ. f. prakt. Chemie (2), **14**, 211. 2) p. 63.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 701.
4) ibid. **24**, 1425.

stellung kann man sich des Hilfsmittels bedienen, daß man die schwachen Striche die Wasserstoffatome der Methylengruppen, die starken die einwertigen gleichartigen Substituenten dieser Wasserstoffatome bedeuten läßt:

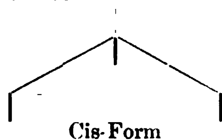


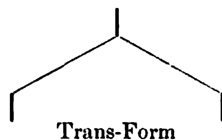
Aus dieser Auffassung ergiebt sich, daß das Monosubstitutionsprodukt des Trithiomethylens ebenso wie das des Trimethylens nur in einer Form existieren kann. Bei den Disubstituten sind, falls die Radikale auf zwei Kohlenstoffatome verteilt sind, zwei Fälle denkbar:


Cis-Form

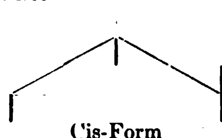

Trans-Form

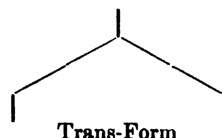
Die Trisubstitute erscheinen ebenfalls nur in zwei Formen möglich, bei der gleichmäßigen Vertheilung der Substituenten auf die drei Kohlenstoffatome:


Cis-Form


Trans-Form

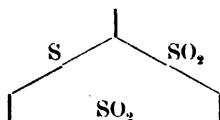
Ebenso sind zwei Fälle vorhanden, wenn bei vier gleichartigen Substituenten dieselben so verteilt sind, daß die Gruppe CHR zweimal vorkommt:


Cis-Form

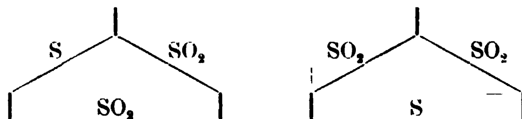

Trans-Form

Penta- und Hexaderivate mit gleichen Substituenten liefern keine Stereoisomerie. Es handelte sich nun zunächst darum, bei den faktisch beobachteten Isomerieen zu entscheiden, welche der Cis- und welche der Transform angehören. Diese Entscheidung kann einmal von der Überlegung abgeleitet werden, daß die beständigere Modifikation diejenige sein wird, in welcher die gleichartigen Radikale möglichst fern, die ungleichartigen, welche sich gegenseitig anziehen, in der genäherten Stellung sich befinden. Andererseits lassen aber gewisse Reaktionen einen Einblick in die Lagerungsverhältnisse zu. Bei

der Oxydation der Trithioaldehyde (bez. des Trithioketons) der Fettreihe erhält man Trisulfone und Disulfonsulfide. Die Cis-Form kann nur ein Disulfonsulfid liefern von der Formel



während die Transform zu zwei stereoisomeren Disulfonsulfiden führen muß:



Durch Ermittelung der Molekulargröße wurde zunächst festgestellt, daß von den drei beschriebenen Trithioacetaldehyden (Klinger und Marckwald)[1]) nur zwei isomer sind. Vorläufig sind die folgenden Trisubstitutionsprodukte in je zwei stereochemischen Modifikationen aufgefunden worden:

	α = Cis Schmp.	β = Trans Schmp.
Trithioacetaldehyd [1])	101°	125°
Trithiobenzaldehyd [2])	167°	225°
Trithioanisaldehyd [2])	127°	183°
Trithiomethylsalicylaldehyd [2])	157°	224°
Trithioisobutylsalicylaldehyd [2])	142°	163°
Trithiozimmtaldehyd [2])	167°	213°
Trithiofurfurolaldehyd [3])	128°	229°

Die β-Trithioderivate derjenigen aromatischen Aldehyde, welche die Aldehydgruppe im Benzolkern enthalten, sind sämtlich dadurch ausgezeichnet, daß sie aus Benzol mit je einer Molekel Krystallbenzol krystallisieren.

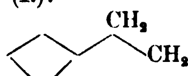
Damit wollen wir für dieses Jahr den Rückblick auf die Stereochemie beendigen und uns zu den spezielleren Kapiteln der organischen Chemie wenden.

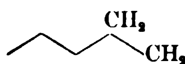
Das große Gebiet der organischen Verbindungen übersichtlich zu klassifizieren, fällt immer schwerer. Je weiter man in die Erkenntnis des Charakters neuer Verbindungen eindringt, desto mehr werden

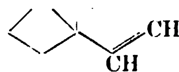
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **9**, 1894. ibid. **19**, 1826.
2) ibid. **24**, 1429. 3) ibid. p. 3593.

die Unterschiede verwischt, die man früher als Merksteine und Grenzpfähle errichten konnte. Wir halten heutzutage nur noch aus didaktischen Gründen an der Unterscheidung zwischen anorganischer und organischer Chemie fest und der eine oder andere unter den Lehrenden nimmt vielleicht außer dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure noch den einen oder anderen Kohlenwasserstoff in die Vorlesung über anorganische Chemie auf. Man könnte nun etwa die Teilung so beibehalten, daß man zu den anorganischen Verbindungen nur diejenigen Substanzen rechnet, welche ein Kohlenstoffatom enthalten, aber gleich die merkwürdige Entdeckung des Nickeltetracarbonyls regt hier zu neuen Überlegungen an. Solange diese Verbindung allein steht, werde ich sie dem Anorganiker überlassen. Ebenso muß man das Hydrazin und den Stickstoffwasserstoff, das Azimid zu den anorganischen Verbindungen rechnen, obwohl die Reaktionen, welche zu den letzteren Körpern geführt haben, erst in der organischen Chemie behandelt werden können. So sind denn mehrfach neue Brücken geschlagen von einem Gebiet zum anderen, aber auch in der organischen Chemie selbst werden die charakteristischen Unterschiede der einzelnen Abteilungen mehr und mehr verwischt.

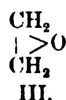
Die Fettreihe und die Benzolreihe waren schon lange nicht mehr die einzigen Hauptprovinzen; außer ihnen gab es die Pyridin-, Pyrrol-, Thiophen- und ähnliche Gruppen, die zwar den ringförmigen Charakter und damit manche Eigenschaften mit den Benzolderivaten gemeinschaftlich hatten, aber doch nicht glatt in diese Kategorie einrangiert werden konnten. Nun ist durch das Studium der Reduktionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe das Grenzgebiet zwischen der Fettreihe und der Benzolreihe sozusagen übervölkert worden, so daß es wohl mit der Zeit dazu kommen wird, die früheren Unterscheidungen fallen zu lassen, und — wie dies beispielsweise Mentschutkin schon seit Jahren thut — erst alle Kohlenwasserstoffe: Methan, Äthylen, Acetylen, Benzol, Naphthalin etc., dann alle Halogenderivate immer mit den gesättigten beginnend, zu den ungesättigten und ringförmigen übergehend, zu behandeln. Für den Lernenden hat diese Behandlung des Stoffes ungemein viel Vorzüge. Aber auch wissenschaftlich erscheint sie mehr und mehr geboten. Ich erwähne hier aus den umfangreichen Arbeiten E. Bamberger's in den letzten Jahren nur einen merkwürdigen Kohlenwasserstoff: das Naphthalindihydrür (I.):







CH
O
CH



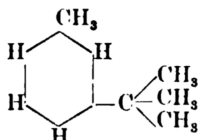
I. II. III.

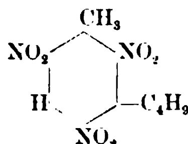
Dasselbe wird als das ringförmige Analogon des Äthylens bezeichnet.[1]) Mit diesem teilt es die Eigenschaft, unterchlorige Säure zu addieren. Die Umsetzung des Additionsproduktes mit Alkali liefert fünf verschiedene Substanzen, darunter drei Isomere der Formel $C_{10}H_{10}O$. Unter letzteren befindet sich eines, welches in obigem Schema II. dargestellt ist und als Tetrahydronaphthylenoxyd bezeichnet wird. Die Substanz neigt, wie das Äthylenoxyd, so zu Additionen, daß sie aus Eisenchlorid Chlorwasserstoff entnimmt und Eisenhydroxyd fällt. Man erinnere sich daran, daß das Äthylenoxyd (III.) Chlormagnesium zu zersetzen im stande ist, daß dasselbe Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd aus ihren Chloriden abscheidet. Aus dem analogen Verhalten muß natürlich auf den analogen Bau geschlossen werden. Möglicherweise trägt das Studium dieser Verhältnisse auch dazu bei, die Konstitution der Chinone, die in gewissem Sinne ja ein ähnliches Verhalten zeigen, definitiv aufzuklären. Als Grund solcher Additionserscheinungen sind ja auch „räumliche Verhältnisse" geltend gemacht worden, die in gewissen „Spannungen" solcher dreigliederiger Ringe zum Ausdruck kommen sollen; wieder ein Beispiel, daß man kaum irgend eine Reaktion betrachten kann, ohne zugleich die Konsequenzen der stereochemischen Anschauungen aufdämmern zu sehen.

Bilden die Kohlenwasserstoffe die Grundlagen all unserer theoretischen Deduktionen auf dem Gebiet der organischen Chemie, so können ihre ersten Substitutions- und Additionsprodukte als die Übergangsglieder zu den übrigen Verbindungen betrachtet werden. Ehe wir auf die wichtigsten Derivate, die mit Halogenatomen eingehen, wollen wir noch einen Blick auf einige Nitroderivate werfen, die in neuester Zeit ein allgemeineres Interesse in Anspruch genommen haben: Es ist der Einfluß einzelner Nitroprodukte der Benzolreihe auf die „regio olfactoria". Daß dem Benzol selbst durch Einführung einer Nitrogruppe ein spezifischer Geruch erteilt wird, ist seit langem bekannt: „Mirbanessenz". Nun hat sich herausgestellt, daß unter den Homologen des Benzols sich einige finden, deren Nitroprodukte sehr stark nach Moschus riechen. A. Bauer und W. Kelbe[2]) hatten früher aus der „Harzessenz" zwei Butyltoluole isoliert, von denen das eine der Meta-, das andere der Parareihe angehörte. Das Metaderivat wurde auch auf synthetischem Wege erhalten durch Einwirkung von Isobutylbromid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Salpeterschwefelsäure erzeugt aus diesem Kohlenwasserstoff ein krystallisiertes Produkt, welches sehr stark nach Moschus riecht: ist das nicht wunderbar? Auf die technische Frage gehe ich hier nicht weiter ein. Was aber die Konstitution der Verbindung betrifft, so haben

1) E. Bamberger und W. Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1887.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **16**, 2559; **24**, 2832.

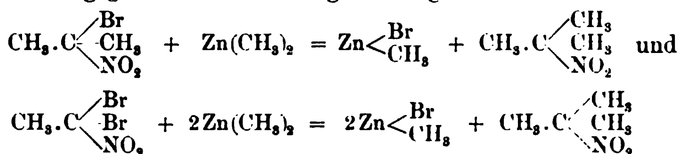
neuere Versuche ergeben, daß das Butyltoluol die folgende Zusammensetzung besitzt, während die daneben stehende Formel für den wahrscheinlichsten Ausdruck der Konstitution des künstlichen Moschus von seinem Entdecker gehalten wird:





Erwähnt soll noch werden, daß der Geruch des Mononitroproduktes nicht an Moschus erinnert, daß das Dinitroprodukt einen sehr unangenehmen Geruch besitzt, daß unter den Homologen und Isomeren des Butyltoluols welche auftreten, deren Nitroprodukte ebenfalls nach Moschus riechen, aber im Vergleich mit dem Trinitrobutyltoluol in bezug auf ihren technischen Wert diesem alle unterlegen sind.

Die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe sind als tertiäre zu bezeichnen. In der Fettreihe waren solche seither mit Sicherheit nicht bekannt. Die V. Meyer'sche Reaktion, fette Nitroderivate zu erzeugen durch Umsetzung der tertiären Jodide mit Silbernitrit, soll versagen. Dagegen führte neuerdings die folgende Reaktion zum Ziele:

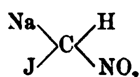


$$CH_3.C{<}^{Br}_{CH_3}{}_{NO_2} + Zn(CH_3)_2 = Zn{<}^{Br}_{CH_3} + CH_3.C{<}^{CH_3}_{CH_3}{}_{NO_2} \quad \text{und}$$

$$CH_3.C{<}^{Br}_{Br}{}_{NO_2} + 2Zn(CH_3)_2 = 2Zn{<}^{Br}_{CH_3} + CH_3.C{<}^{CH_3}_{CH_3}{}_{NO_2}$$

Die beiden Substanzen sind identisch, wie J. Bewad[1]), der diese Reaktion durchgeführt hat, angiebt. Warum erwähnt er aber nicht, daß das tertiäre Nitrobutan[2]) schon bekannt ist?

Hier muß noch angeführt werden, daß in anderen Fällen, wo die Umsetzung von Silbernitrit mit organischen Halogenverbindungen auch nicht zum Ziele zu führen schien, neuerdings durch V. Meyer[3]) doch aliphatische Nitroverbindungen erhalten worden sind, indem die Reaktionsprodukte durch Natriumäthylat gefällt wurden. Unter den Körpern, auf deren interessante nähere Bekanntschaft wir nunmehr bald hoffen dürfen, ist namentlich ein explosives Salz von großem Interesse, welches aus Jodmethylen entsteht und die beifolgende Formel besitzt. Was ist an diesem Körper merkwürdig? Einmal, daß er die sonst so leicht zusammentretenden Atome Natrium und Jod an einem und demselben Kohlenstoffatom enthält, und zweitens, daß das Kohlenstoffatom ein „asymmetrisches" ist. Was kann daraus nicht alles werden?



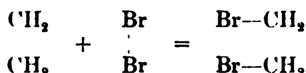
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 973.
2) Tscherniak, Lieb. Ann. **180**, 155.
3) Ber. chem. Ges. **24**, p. 4243.

Die Anwesenheit eines tertiären Wasserstoffatoms ermöglicht, wie teilweise schon bekannt ist, den direkten Ersatz durch Nitrogruppen: um so leichter, je negativer die drei Substituenten sind. Das haben auch Franchimont und Klobbie[1]) benutzt, um aus dem Methenyltricarbonsäureester durch gut abgekühlte Salpetersäure glatt die Verbindung



darzustellen, ein Öl, welches bei dem Verseifen mit Barytwasser drei Molekeln Kohlensäure abgiebt.

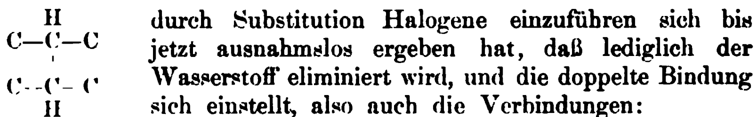
Eine riesige Zahl von Synthesen beruht bekanntlich darauf, daß wir die Verwandtschaft der halogenen Elemente zum Wasserstoff und zu den Metallen ausnützen. Es war daher das Bestreben der Chemiker schon immer darauf gerichtet, die Gesetze zu ergründen, nach welchen sich die halogenen Elemente mit dem Kohlenstoff verbinden, und nach welchem die mit dem Kohlenstoff verbundenen Halogene durch andere Atome oder Gruppen ersetzt werden könnten. Die sogenannten ungesättigten Verbindungen, in welchen wir doppelte oder mehrfache Bindungen der Kohlenstoffatome annehmen, reagieren zum Teil mit den Halogenen direkt, so daß letztere addiert werden:



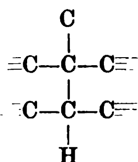
Doch zeigen nicht alle solche Körper das gleiche Verhalten. Wenn an den beiden Kohlenstoffatomen kein Wasserstoff vorhanden ist, so wird kein Halogen mehr aufgenommen. Ich erinnere an den Typus:



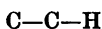
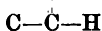
Die hierher gehörende Pyrocinchonsäure, Xeronsäure, der Dicarbintetracarbonsäureester addieren keine Halogene. Von der „Häufung negativer Gruppen“ kann hier in den beiden ersten Fällen wohl nicht die Rede sein. Die Ursachen müssen also anderswie aufgeklärt werden, und ich habe dafür die Vorstellung entwickelt, daß die beiden Kohlenstoffatome so nahe aneinander gelagert seien, daß für die Halogene kein „Platz“ mehr vorhanden ist. Diese Ansicht ist insofern durch ein Experiment gestützt worden, als bei den Versuchen in die reduzierten Verbindungen:



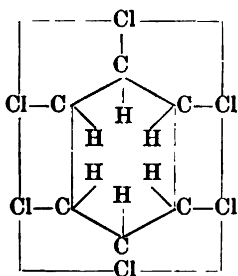
1) Recueil des trav. ch. pays-bas. **9**, 220.


sind unbeständig: Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren gaben Pyrocinchon- bezw. Xeronsäure; Acetylentetracarbonsäureester gab den Dicarbintetracarbonsäureester.

Anders verläuft die Addition bei Verbindungen des Typus:

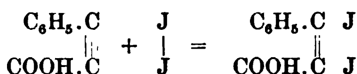



Nach der Kekulé'schen Formel stellt dieser Typus einen Teil des Benzols dar: dasselbe addiert bekanntlich Chlor bis zur Sechszahl. Das merkwürdige hierbei ist jedoch, daß zwei isomere Körper auftreten. Dieselben können voneinander durch Destillation im Dampfstrom getrennt werden: nur die α-Modifikation ist flüchtig. Dargestellt sind die beiden Verbindungen neuerdings durch Matthews[1]), indem in der Kälte durch Natronlauge, welche mit Benzol überschichtet war, ein Chlorstrom geleitet wurde. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nach der Raoult'schen Methode für beide Verbindungen dieselbe Größe. Die α-Modifikation schmilzt bei 157°, die β-Verbindung bei 310° (sogenannte Meunier'sche Verbindung). Die α-Verbindung giebt beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Kali Salzsäure ab und es entseht Trichlorbenzol (1:2:4). Auch alkoholische Cyankaliumlösung zersetzt das α-Hexachlorid im Gegensatz zur β-Verbindung. Aus letzterer wird durch alkoholisches Kali das nämliche Trichlorbenzol wie aus der α-Verbindung erzeugt. Die Überführung der einen Modifikation in die andere gelang nicht, ebensowenig die Synthese einer von beiden aus Trichlorbenzol und Chlorwasserstoff. Während Matthews der beständigen β-Verbindung unter Annahme des dreiwertigen Chlors die nebenstehende Formel beilegt, erklärt Friedel[2]) die Isomerie durch die Annahme der v. Baeyer'schen Vorstellungen über cis- und trans-Verbindungen. Nach diesen soll die regulär krystallisierende β-Verbindung die cis-Form besitzen, während bei der α-Verbindung nur vier Chloratome auf einer Seite der „Ringebene" liegen.



Zu dem oben aufgezeichneten Typus ist auch die Zimmtsäure zu rechnen. Während diese aus Schwefelkohlenstofflösung kein Jod addiert, gelingt die Addition bei der Phenylpropiolsäure und führt zur Dijodzimmtsäure[3]):

1) Journ. of the Chem. Soc. **59**, 165.
2) Bull. soc. chim. [3] **5**, 130.
3) Liebermann u. Sachse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2588.



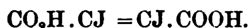
$$\begin{matrix} C_6H_5.C \\ \parallel \\ COOH.C \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ | \\ J \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C\ J \\ \parallel \\ COOH.C\ J \end{matrix}$$

Auch der Methylester der Phenylpropiolsäure addiert Jod. Die Addition geht in beiden Fällen nur langsam vor sich und muß durch Sonnenlicht unterstützt werden. Beschleunigt kann dieselbe werden durch einen „Jodüberträger", als welcher sich das wasserfreie Eisenjodür geeignet erwies[1]). Auch die Stearol- und Behenolsäure, die bekanntlich ebenfalls dreifach gebundenen Kohlenstoff enthalten, addieren auf diese Weise Jod. Dagegen half der Überträger nicht bei den Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff: wie Zimmt-, Eruka-, Brassidin-, Elaïdin-, Piperinsäure. Das Silbersalz der Dijodzimmtsäure zersetzt sich bei circa 60° zu Jodsilber. Bei dieser Reaktion tritt, wie dies Wislicenus im Gegensatz zu Fittig für ähnliche Fälle annimmt, das β-Jodatom mit dem Silber aus:



$$C_6H_5.CJ:CJ.COOAg = CO_2 + AgJ + C_6H_5.C \vdots CJ.$$

Die Acetylendicarbonsäure addiert Jod in Alkohollösung bei 100°. Es entsteht:



$$CO_2H.CJ = CJ.COOH.$$

Ob letztere Verbindung der Fumar- oder Maleïnreihe angehört, steht noch nicht ganz fest. Auch die Propargylsäure addiert Jod zu $CHJ = CJ - COOH$.

In größerem Umfang als die Additionen sind die Substitutionen mittels der halogenen Elemente im letzten Jahre studiert worden.

Zur „erschöpfenden Chlorierung" ist bekanntlich schon seit langer Zeit das Antimonpentachlorid ein vorzügliches Agens. Wird dasselbe bei der Chlorierung hochmolekularer Fettkörper angewendet, so ergiebt sich, daß dieselben größtenteils in einige wenige Perchlorderivate zerfallen. Nach Versuchen von E. Hartmann[2]) traten unter den Reaktionsprodukten des Caprylens, Diisobutyls, Diisamyls, Cetyljodids, der Palmitinsäure, des Pennsylvaniapetroleums, des Ozokerits von Boryslaw, von Bienenwachs, Perchlormesol und Perchloräther bei Temperaturen von zum Teil weit über 400° auf: Perchlormethan, Perchlorbenzol. Intermediär wurden auch Perchloräther und Perchlormesol erhalten. Doch gehen letztere Verbindungen schließlich in Perchlormethan über.

Es sind also die folgenden Körper die widerstandsfähigsten:

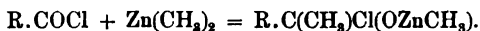


$$CCl_4;\quad C_6Cl_6;\quad C_2Cl_6 \text{ und } C_4Cl_6.$$

Ein Chlorierungsmittel ist auch das Sulfurylchlorid, mit welchem Armstrong[3]) zahlreiche Versuche angestellt hat und zwar speziell

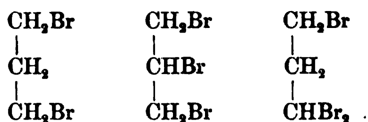
1) ibid. p. 4113.
2) ibid. p. 1011.
3) Chem. News **63**, 210.

bei aromatischen Verbindungen. Das Sulfurylchlorid wird sehr leicht erhalten durch direkte Vereinigung von Schwefeldioxid und Chlor bei Gegenwart eines Katalyten, wie Campher, Holzkohle oder Essigsäure. Bei seiner Bildung wird wenig Wärme entwickelt. Von Wasser und Alkalien wird es nur langsam angegriffen und besitzt überhaupt keine von den Eigenschaften, welche man gewöhnlich den Säurechloriden zuschreibt. Danach stellt es Armstrong in Zweifel, ob überhaupt dem Chlor in den Säurechloriden eine besondere Aktivität zukomme. Acetylchlorid ist allerdings sehr aktiv, Benzoylchlorid aber in weit geringerem Grade und manche andere Säurechloride werden nur langsam von Wasser angegriffen. Im Sulfurylchlorid sitzt das Chlor nur lose und wird leicht durch solche Substanzen, die dafür eine größere Verwandtschaft besitzen, entzogen. Beim mäßigen Erwärmen von Naphthalin mit Sulfurylchlorid wird unter Entweichen von schwefliger Säure Tetrachlorid gebildet. Die Ansicht, daß die Aktivität der Säurechloride auf ihren Sauerstoff und nicht auf ihr Chlor zurückgeführt werden müsse, wird namentlich durch die Versuche von Wagner und Saytzeff und die neueren von Pawlow gestützt, wonach die Zinkalkyle den Sauerstoff und nicht das Chlor angreifen:



$$R.COCl + Zn(CH_3)_2 = R.C(CH_3)Cl(OZnCH_3).$$

Als ein neuer Halogenüberträger erscheint der Eisendraht bei der Bromierung. Man hat aus den zahlreichen Versuchen von Städel[1]) und Geuther[2]) den Schluß gezogen, daß in der gesättigten Reihe ein durch Substitution neu eingeführtes Halogenatom die Nähe der bereits vorhandenen negativen Atome oder Gruppen suche. Nun hat sich aber nach Mittheilungen von V. Meyer[3]) gezeigt, daß das Trimethylenbromid bei der weiteren Bromierung in Tribromhydrin übergeht und nicht in die der dritten Formel entsprechende Verbindung:



$$\begin{array}{ccc} CH_2Br & CH_2Br & CH_2Br \\ | & | & | \\ CH_2 & CHBr & CH_2 \\ | & | & | \\ CH_2Br & CH_2Br & CHBr_2 \end{array}.$$

Dies war die Veranlassung, aufs neue die Bromierung des Äthylbromids bei niedriger Temperatur zu untersuchen. Bei Wasserbadtemperatur im Rohr fand keine Einwirkung statt, wohl aber, wenn Eisendraht zugesetzt war. Das Produkt war lediglich Äthylenbromid. Ebenso entstand aus Chloräthyl und Antimonpentachlorid: Äthylenchlorid. Die Bromierung von Brompropyl und Bromisopropyl soll bei Gegenwart von Eisendraht mit erstaunlicher Leichtigkeit verlaufen,

1) Lieb. Ann. **195**, 182. Zeitschrift f. Chem. 1871, 197.
2) Jahresber. 1870, 136. Zeitschrift f. Chemie 1871, 147.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 4227.

so daß in vielen Fällen das Benützen von zugeschmolzenen Röhren überflüssig erscheint. Zumal Propylbromid liefert glatt Propylenbromid. Die Bromüberträger sind vorher auch im Lothar Meyer'schen Laboratorium[1]) einem ausgedehnten Studium unterworfen worden. Als neues Resultat kann der Umstand bezeichnet werden, daß in der aromatischen Reihe die bei Gegenwart einer einzigen Nitrogruppe so außerordentlich wirksame Unterstützung der Chlorierung und Bromierung durch die Überträger gänzlich ausbleibt, sobald zwei oder drei Nitrogruppen sich in demselben Benzolring befinden. In allen diesen Fällen werden die Nitrogruppen auch bei Gegenwart der Überträger eher durch Brom ersetzt, als die neben ihnen vorhandenen Wasserstoffatome. Letztere werden also durch die Gegenwart der Nitrogruppe vor dem Angriff der Salzbildner geschützt. Allerdings sind bisher nur solche Derivate untersucht worden, in denen die Nitrogruppen zu einander in Metastellung sich befanden. Die eigentümliche Wirkung der Halogenüberträger ist vorläufig noch nicht aufgeklärt. Daß dieselben chemisch an der Reaktion teilhaben, geht daraus hervor, daß bei Anwendung von Eisenchlorid und Brom bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen der Wasserstoff der aromatischen Substanz mit dem Chlor des Eisensalzes Chlorwasserstoff bildet und durch Brom ersetzt wird, bei höheren Temperaturen (von 180° und mehr) auch ein Teil des Chlors aus dem Eisenchlorid in die organische Verbindung eintritt, so daß es geraten erscheint, Eisenbromid oder Bromür anzuwenden.

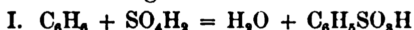
Die Chlorierung der Nitrobenzole ohne Überträger hat Lobry de Bruyn[2]) studiert und dabei unter anderem gefunden, daß bei 200° entsteht:

aus o-Dinitrobenzol: Dichlorbenzol (o-Chlornitrobenzol nicht nachweisbar),

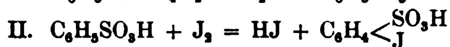
aus m-Dinitrobenzol: Dichlorbenzol und m-Chlornitrobenzol,

aus p-Dinitrobenzol: ausschließlich p-Chlornitrobenzol.

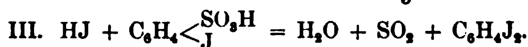
Als ein Jodüberträger ist seit Neumann's Untersuchungen auch die Schwefelsäure bekannt. Nach neueren Versuchen von Istrati[3]) ist es jedoch nicht nötig, wie Neumann es gethan hat, in geschlossenen Röhren zu operieren. Es erscheint vorteilhaft, die zu jodierende Substanz, z. B. das Benzol, in Schwefelsäure zu lösen, sodann das Jod zuzusetzen und nun zu erwärmen. Die Reaktion wird von Istrati folgendermaßen gedeutet:



$$\text{I.}\quad C_6H_6 + SO_4H_2 = H_2O + C_6H_5SO_3H$$



$$\text{II.}\quad C_6H_5SO_3H + J_2 = HJ + C_6H_4{<}^{SO_3H}_{J}$$



$$\text{III.}\quad HJ + C_6H_4{<}^{SO_3H}_{J} = H_2O + SO_2 + C_6H_4J_2.$$

1) Mac Kerrow, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2939.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3749.
3) Bull. soc. chim. [3] **5**, 158, 165.

Auch Chlor und Brom reagieren bei Anwesenheit von Schwefelsäure. Hierbei entsteht bei Verwendung von Chlor wesentlich dasselbe Tetrachlorbenzol (1. 2. 4. 5.), welches Jungfleisch durch Chlorierung von Benzol bei Gegenwart von Jod erhalten hatte. Das Pentachlorbenzol nimmt unter dem Einfluß der Schwefelsäure für sein letztes Wasserstoffatom ebenfalls Jod auf. Die Verbindung C_6Cl_5J schmilzt bei 207.5—208°.

Was die Homologen des Benzols betrifft, die bekanntlich in der Hitze anders reagieren als in der Kälte, so hat neuerdings Errera[1]) konstatiert, daß beim Bromieren des Benzylchlorids kein Chlor in den Kern verschoben wird, und daß in den durch Chlorieren des p-Bromtoluols erhaltenen Produkten höchstens Spuren von im Kern chlorierten Verbindungen anwesend sein können.

Ein besonderes Interesse erregt die Frage, wie weit die in bezug auf die Seitenketten beim Benzol gemachten Erfahrungen sich bei den Homologen des Naphthalins analog nachweisen lassen. Nachdem nunmehr H. Wichelhaus[2]) das α- und β-Methylnaphthalin aus dem Steinkohlenteer im reinen Zustand dargestellt hatte, wurden dieselben der Chlorierung unterworfen.

Als primäres Produkt der β-Verbindung entstand Chlor-β-Methylnaphthalintetrachlorid $C_{10}H_6Cl.CH_3.Cl_4$ in der Kälte. Bekanntlich ist schon früher, was jetzt bestätigt wird, durch Einwirkung von Chlor in der Hitze das dem Benzylchlorid entsprechende Chlorid von Schultz dargestellt worden:



$$C_{10}H_7.CH_2Cl.$$

Das α-Methylnaphthalin gab bei gewöhnlicher Temperatur Trichlorprodukt



$$C_{10}H_4Cl_3.CH_3$$

in vorwiegender Menge, in der Siedehitze ein Gemisch, aus dem durch Destillation im Vakuum das α-Naphthylmethylchlorid:



$$C_{10}H_7CH_2Cl$$

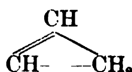
dargestellt werden konnte.

Im Sonnenlicht erzeugte Chlor beim α- und β-Methylnaphthalin die Monosubstitutionsprodukte, ebenso Brom beim α-Methylnaphthalin. Auch die Halogensubstitutionsprodukte der ringförmigen Verbindungen mit einer geringeren Kohlenstoffanzahl als sechs beginnen die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr und mehr zu erregen. So beschäftigt sich Gustavson[3]) schon seit einiger Zeit mit dem Chlorieren des Trimethylens:

1) Gazz. chim. **21**, 103.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3918, 3921.
3) Journ. f. pr. Chemie [2] **42**, 495; **43**, 396.



Durch fraktionierte Destillation ist aus den niedrig siedenden Anteilen einstweilen das Monochlorderivat isoliert worden. Dasselbe siedet schon bei 43° (744 mm) und addiert sowohl im Tageslicht als im Dunkeln Brom. Die Addition vollzieht sich leichter als bei dem Dichlortrimethylen. Die ringförmige Bindung wird also — entsprechend der „Spannungstheorie" leicht gesprengt. Interessant ist, daß das Monochlortrimethylen C_3H_5Cl unter allen bis jetzt untersuchten Isomeren dieser Formel gegenüber dem alkoholischen Kali sich als die beständigste Verbindung erweist. Zum Unterschied von den Monochlorpropylenen (Wislicenus) bildet sich bei der betreffenden Einwirkung hier kein Gas, so daß also die Verbindung:



welche infolge der größeren Spannung ganz besondere chemische Eigenschaften offenbaren muß, noch zu suchen bleibt.

Das Dichlortrimethylen, das unter Berücksichtigung der beim Trimethylen von Buchner entwickelten stereochemischen Verhältnisse in 3 isomeren Modifikationen auftreten müßte, ist bis jetzt als Flüssigkeit vom Siedepunkt 75° erhalten worden.

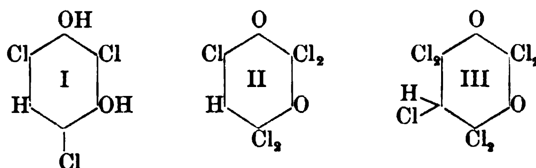
Die Einwirkung der halogenen Elemente auf die hydroxylhaltigen Substanzen ist schon mehrfach studiert worden. Hier macht sich die Natur des mit der Hydroxylgruppe verbundenen Radikals bekanntlich, sowohl bei der Entstehung als bei der Zersetzung der betreffenden Halogenverbindungen, sehr deutlich bemerkbar. Um von den fetten Alkoholen zu den Jodüren zu gelangen, benützt man meist den amorphen Phosphor zum Einleiten der Reaktion. Bei den höheren Homologen scheint dies nicht nötig zu sein. So fanden Traube und Neuberg[1]), daß 96prozentiger Äthylalkohol mit Jod im Rohr nach einer halben Stunde bei 80° in Jodwasserstoff, Äthyläther und Jodäthyl übergegangen war, daß dagegen Isobutyl- und Isamylalkohol bei 100—110° schon nach 30 Minuten vorwiegend Isobutyl- und Isamyljodid geliefert hatten.

Die aromatischen Hydroxylkörper bilden das Feld, auf welchem seit längerer Zeit Th. Zincke seine erfolgreiche Thätigkeit entfaltet. Durch seine früheren Mitteilungen ist zwar der Reaktionsverlauf, welcher sich beim Chlorieren der Phenole abspielt, klargestellt, so daß sich aus den gewonnenen Ergebnissen die Derivate des Resorcins,

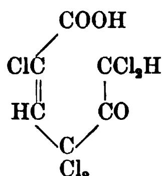
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 520.

Orcins etc. interpretieren lassen. Aber bei den Chlor- und Bromverbindungen des Phloroglucins haben sich merkwürdige Verschiedenheiten ergeben. Dieselben regten einmal die Frage an, ob derartige Unterschiede zwischen Ketochloriden und Ketobromiden allgemein bestehen, und zweitens, ob aus dem Studium derartiger Substanzen nicht ein näherer Aufschluß über die Lage der in neuerer Zeit so vielfach diskutierten „inneren Bindungen" im Benzolkern zu erzielen wäre.

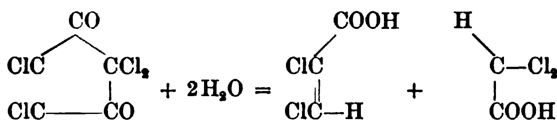
Die Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Chloroform auf Resorcin hat zunächst zum Tri- I, dann zum Penta-[1]) II und Heptachlorresoxim III geführt, welche als Ketochloride aufgefaßt werden:



Das Pentachlordiketon wird durch Wasser gespalten zu einer Säure, die ihrem Verhalten nach die Formel einer Dichloracetyltrichlorkrotonsäure:

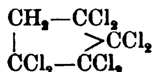


besitzen muß. Auch durch Ammoniak wird das Pentachlordiketon gespalten. Das Heptachlordiketon aus Resorcin verhält sich bei der Spaltung anders als das Hexachlortriketon aus Phloroglucin und Tetrachlortetraketon aus Chloranilsäure, obwohl alle drei sich vom Hexamethylen ableiten. Das Hauptprodukt aus dem Heptachlorresorcin enthält noch alle sechs Kohlenstoffatome, aber nicht mehr als Ring, denn Zinnchlorür bildet kein Trichlorresorcin. Das Triketon bildet, wie früher nachgewiesen wurde, Kohlensäure, Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, das Tetraketon: Kohlensäure und Trichloroxydiketo-R-penten. — Das aus dem Resorcinprodukt erhaltene neue Derivat, welches durch Alkali in Dichloressigsäure und Dichlorakrylsäure gespalten wird, soll ein Pentenderivat sein:



1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 3766.

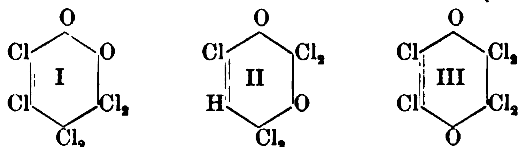
Die daraus entstehende Dichlorakrylsäure wird[1]) als *α*-*β*-Verbindung bezeichnet. In dem Diketon lassen sich die beiden Sauerstoffatome auch durch Chlor ersetzen, wenn man Phosphorpentachlorid einwirken läßt, ob die Verbindung jedoch die Formel:



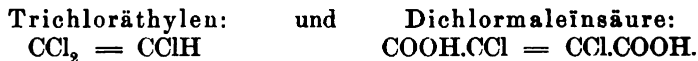
besitzt, ist zweifelhaft, da der Körper gegen Alkali beständig ist und da durch weitere Einwirkung von Fünffachchlorphosphor Perchloräther und eine Verbindung C_3Cl_4O entsteht.

Die früheren Arbeiten von Zincke[2]) hatten zwei gechlorte Diketoderivate der Benzolreihe näher kennen gelehrt:

Hexachlor-o-diketon und Pentachlor-m-diketon (s. o.)



Letzteres (II) war, wie zuvor beschrieben, aus dem Resorcin, ersteres aus dem Ortho-Amidophenol erhalten worden. Das Paraamidophenol liefert nun ebenfalls ein Diketoprodukt (III), welchem der Name: Hexachlor-p-diketo-R-hexen zuerteilt wurde[3]). Diese Substanz wird von Ätzalkalien leicht angegriffen und unter Aufnahme von zwei Molekeln Wasser gespalten in Salzsäure,

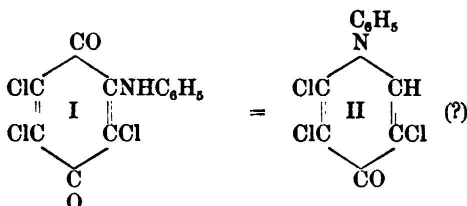


Diese Spaltung erinnert an die von Carius beim Benzol durchgeführte, als deren Endprodukte Kekulé bekanntlich:

Trichloracetylakrylsäure und Maleïnsäure nachgewiesen
$CCl_3.CO.CH:CH.COOH$
hatte.

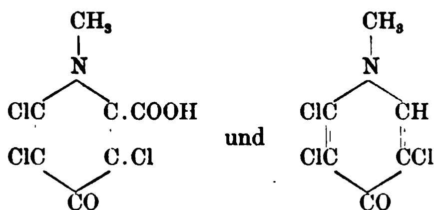
Auch Anilin spaltet die Verbindung; aus dem zuerst entstehenden Trichloranilinchinon (I) entsteht durch Einwirkung von Alkali unter Austritt von Kohlensäure ein Derivat des *β*-Pyridons (II):

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 912.
2) Zincke u. Küster, Ber. der deutsch. chem. Ges. **21**, 2719; **22**, 486; **23**, 812, 2220.
3) Zincke u. Rabinowitsch, **23**, 3766; **24**, 912.
4) Zincke u. Fuchs, Lieb. Ann. d. Chemie **267**, 5.



Wir haben hier also einen eigentümlichen Übergang: der sechsgliederige Kohlenstoffring wird gesprengt; es entsteht wieder ein sechsgliederiger Ring, aber in demselben tritt als Ringglied der Stickstoff des Anilins auf.

Auch durch andere Basen, wie Methylamin und Ammoniak finden ähnliche Umwandlungen statt, doch ist es nur im ersteren Falle gelungen, Derivate des Methylpyridons zu erhalten:



Zincke[1]) hat seine Untersuchungen noch weiter ausgedehnt auf Oxybenzoësäuren. Von diesen wird bei der Chlorierung in essigsaurer Lösung die Meta- und Paraverbindung in eine Ketosäure übergeführt, die Orthosäure dagegen nicht. Die letztere, die Salicylsäure, läßt sich nicht in ein höher gechlortes Produkt überführen, da die zuerst gebildete m-m-Dichlorsalicylsäure (Schmp. 219°) bei weiterer Einwirkung von Chlor sich zersetzt.

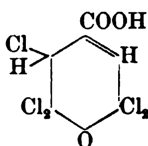
Die Metaoxybenzoësäure giebt bei der Chlorierung a) s-Trichlor-m-oxybenzoësäure, b) nach längerer Einwirkungsdauer (6—7 Tage) Hexachlormetaketotetrahydrobenzoësäure:



Paraoxybenzoësäure giebt, analog behandelt, auch zuerst ein Substitutionsprodukt: die m-m-Dichlorparaoxybenzoësäure, und schließlich Pentachlor-p-ketotetrahydrobenzoësäure:

---

1) Lieb. Annalen **261**, 208.



Hinsichtlich des Verlaufes der Additionsreaktionen nimmt Zincke an: Die Addition von Halogen findet bei Benzolderivaten oder diesen nahestehenden Körpern nur an unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatomen statt: bei Diagonalbindung in der Para-Stellung, bei Äthylenbindung in der Ortho-Stellung. Die in der Meta-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome addieren kein Halogen. Die Überführung von Phenolderivaten in Ketochloride, welche auf Addition von zwei Atomen Chlor und Abspaltung von Chlorwasserstoff beruht, kann nur dann stattfinden, wenn OH und Cl an direkt verbundenen Kohlenstoffatomen stehen. Die „Diagonalbindungen“ können sich ebenso leicht lösen, wie die Äthylenbindungen. Bezüglich der Diskussion über die Kekulé'sche, v. Baeyer'sche und Claus'sche Benzolformel muß auf das Original verwiesen werden.

Die oben beschriebene große Reaktionsfähigkeit der Chloratome in den Benzolkomplexen legt es nahe, hier auch schon der systematisch durchgeführten Untersuchungsreihe[1]) zu gedenken, welche im technologischen Institut der Universität Berlin angestellt worden ist. Schoepff[2]) hatte schon früher auf Grund seiner Versuche die Ansicht ausgesprochen, daß die Halogennitrobenzoketone bezw. -aldehyde, in denen die Stellung der Substituenten: $X : NO_2 : CO = 1:2:4$ oder $1:4:2$ ist, das Halogen gegen die Amido-, Alkylamido- oder Hydroxylgruppe austauschen würden. Diese Ansicht ist durch die neueren Untersuchungen bestätigt worden. Die erforderlichen Ketone wurden nach der Friedel-Kraft'schen Methode mittels Aluminiumchlorid dargestellt. Als Resultat der neueren und früheren Versuche wird nunmehr folgende Regel aufgestellt:

„Das Halogenatom des Benzolkerns ist bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier negativer Gruppen in Ortho- und in Para-Stellung, die gleich oder ungleich sein können, leicht durch andere Reste zu ersetzen; ist nur eine negative Gruppe vorhanden, so findet keine Umsetzung statt, außer bei der Nitrogruppe.“

Nach diesem Exkurs wollen wir den Faden wieder aufnehmen und sehen, wie sich unterdessen die Kenntnisse über die Einwirkung von Halogenen auf die Ketone und Säuren der Fettreihe erweitert haben. Unsere Kenntnisse in bezug auf die nicht aromatischen Ketone sind noch recht lückenhaft. Zwar ist die Chlorierung des

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3185, 3771, 3808.
2) ibid. **23**, 3440.

Acetons schon längst studiert, aber mit den Homologen ging es nur langsam vorwärts.

Vladesco[1]) hat nunmehr die Einwirkung des Chlors auf das Methyläthylketon vorgenommen und dabei zwei Verbindungen isoliert, welche durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden können:



$$CH_3.CO.\underset{Cl}{CH}.CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3.CO.CCl_2.CH_3.$$

Die Richtigkeit der Formel des Monochlorproduktes wird bewiesen durch die Überführung in ein Hydroxylderivat mittels alkoholischer Natronlösung. Das dadurch erhaltene Produkt gehört in die Klasse der Ketonalkohole; mit diesen teilt es die Eigenschaft, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung zu reduzieren, ein Osazon zu bilden, und zeigt überhaupt eine große Ähnlichkeit mit dem von Pechmann und Drohl beschriebenen Dimethylketol: $CH_3.CO.CO.CHOH.CH_3$. Letzteres und seine Homologen sind bekanntlich durch Reduktion der 1.2-Diketone dargestellt worden.[2])

Den einfachsten Ketonalkohol, das Acetol oder Acetylcarbinol, hat neuerdings Perkin jun.[3]) auf bequeme Weise darzustellen gelehrt: durch Überführung des Monochloracetons in das Acetylcarbinylacetat mittels alkoholischer Kaliumacetatlösung und darauf folgende Behandlung mit frisch gefälltem Bariumcarbonat.

Von den höheren Homologen ist unterdessen auch das Butyroïn dargestellt worden:



$$C_3H_7 . CO . CHOH . C_3H_7.$$

Die Einwirkung von Brom auf die aliphatischen Säuren haben Auwers und Bernhard[4]) näher studiert, um zu sehen, ob sich aus diesen Reaktionen ein Schluß auf die Struktur der betreffenden Säuren ziehen ließe. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Phosphor unterstützt und im offenen Gefäße ausgeführt. Folgende Regeln wurden abgeleitet:

1) Unabhängig von der Größe der Molekel und der Struktur werden α-bromirte Säuren gebildet, und zwar treten höchstens so viel Bromatome ein, als benachbarte Carboxyle vorhanden sind.

2) Aliphatische Dicarbonsäuren mit α-Wasserstoffatomen können in der Regel glatt in Dibromsubstitutionsprodukte übergeführt werden, doch kommen Ausnahmen bei der Bernsteinsäure und ihren Alkylderivaten vor.

Es wurden geprüft: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure (alle Monobrom); Malonsäure (Dibrom), Glutarsäure (α-α Dibrom), β Methyl-

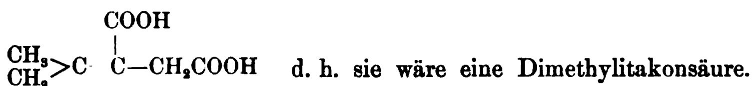
1) Bull. soc. chim. de Paris [3] **5**, 142.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 2421.
3) Chem. News. **63**, 175.
4) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2209.

glutarsäure (Dibrom, nicht ganz rein erhalten), Adipinsäure (Dibrom), Korksäure (Dibrom), Sebacinsäure (Dibrom).

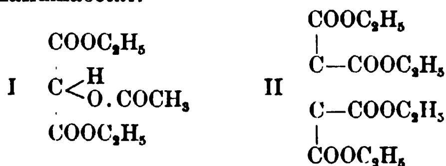
Was die Bernsteinsäure anbelangt, so geht diese Säure bei 100° in das Dibromprodukt über, die Brenzweinsäure liefert Monobrombrenzweinsäure mit mehr oder weniger Dibrombrenzweinsäure bei 90°, bei 100° letztere allein und zwar die Citradibrombrenzweinsäure. Daneben entsteht etwas Bromcitrakonsäureanhydrid. Die s. Dimethyl-, Methyläthyl- und Diäthylbernsteinsäuren geben glatt die Anhydride der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Säuren[1]).

Die Überführung der Monoalkylbernsteinsäuren in die betreffenden Fumar- bezw. Maleïnsäurederivate ist nunmehr auch hergestellt. Unter andern Reaktionen[2]) führt dazu die Bromierung der Anhydride der Säuren im Rohr, wodurch z. B. Methylitakonsäureanhydrid und Äthylmaleïnsäureanhydrid dargestellt worden ist.

Aus der Isopropylbernsteinsäure hat Schleicher[3]) eine Bromsäure gewonnen und dieselbe durch Abspaltung von Bromwasserstoff in die Terakonsäure übergeführt. Letztere wäre danach folgendermaßen zu formulieren:



Mit den halogensubstituierten Malonsäureestern hat sich neuerdings wieder M. Conrad[4]) beschäftigt. Früher schon war durch Einleiten von Chlor in den Malonsäureester das Monochlorprodukt erhalten worden. Bei 120° entstand nun durch weitere Chlorierung der Dichlormalonsäureester. Auch der Chlorbrommalonsäureester konnte erhalten werden, sowie der Monobrom- und der Dibrommalonsäureester. Bemerkenswert erscheint, außer dem Verhalten zu Ammoniak, namentlich der Übergang des Monobrommalonsäureesters in Acetattartronsäureester (I) und in Dicarbintetracarbonsäureester (II) beim Behandeln mit Kaliumacetat:

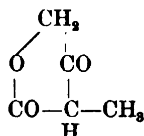


Ersterer gestattete, das Methinwasserstoffatom durch Natrium zu ersetzen, und ermöglichte dadurch die Synthesen von Homologen mittels Jodalkylen etc.

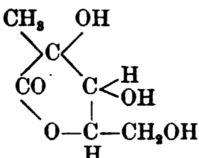
1) C. A. Bischoff, Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 3422.
2) ibid. **24**, p. 2001.
3) Lieb. Ann. d. Chemie **267**, 130.
4) Conrad u. Brückner, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2993.

Ganz anders verhält sich bekanntlich der Monobromacetessigester, dessen Halogen sich nicht durch das Radikal der Essigsäure ersetzen läßt; es scheint danach, wie schon früher[1]) bekannt war, der Satz gerechtfertigt, daß Acetyl die Austauschbarkeit der Wasserstoffatome mehr erleichtert als die Carboxyäthylgruppe. Die halogensubstituierten Acetessigester haben bekanntlich zu merkwürdigen Körpern geführt: den Gruppen der Tetrin- und Oxytetrinsäuren.

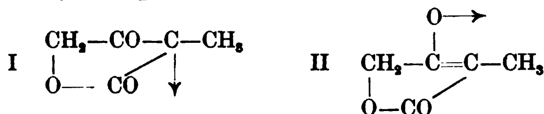
P. Walden[2]) versuchte die noch immer nicht gelöste Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen aufzuklären und hat durch physikalischen (Leitvermögen) wie chemischen Beweis außer Frage gestellt, daß die Oxytetrin-etc.-säuren aus Dibromacetessigestern Homologe der Fumarsäure sind[3]). Was die aus den Monobromacetessigestern entstehenden Tetrinsäuren sind, wissen wir allerdings jetzt noch nicht völlig genau. Dem Leitvermögen nach sind letztere Körper starke einbasische Säuren. Diejenige Konstitution, die seither den besten Ausdruck für die Reaktionen der Verbindungen ergab und von Moscheles herrührt, faßt diese Substanzen als Laktone auf:



Das Säurewasserstoffatom befindet sich hierbei zwischen den beiden negativen Gruppen CO. Die Saccharine zeigen eine ähnliche Struktur (Kiliani):



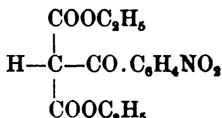
sind aber 65 mal schwächer als die Tetrinsäuren. Es stieg nun die Frage auf: Ist es überhaupt denkbar, daß die Bindung eines direkt mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatoms durch benachbarte negative Gruppen so weit gelockert werden kann, daß dasselbe sich bei der Elektrolyse abspaltet, oder mit anderen Worten kann der Rest I



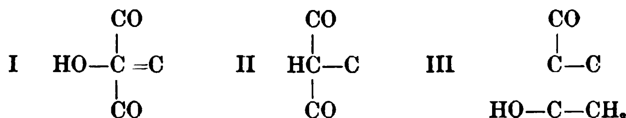
als Jon auftreten, oder existiert derselbe in der Form II?

1) Zeitschrift f. phys. Chemie **7**, 286.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2025.
3) Vgl. oben im Kapitel über Stereochemie.

Unter den organischen Verbindungen, welche bei saurer Natur keine Carboxylgruppe enthalten, konnte Walden nur einen guten Leiter auffinden: den o-Nitrobenzoylmalonsäureester[1]):



Derselbe ist eine Säure, deren Dissociationskonstante fast der der Glycerinsäure gleichkommt. Das ist der erste und einzige merkwürdige Fall dieser Art[2]) und zugleich die einzige Stütze für die Beibehaltung der oben gegebenen Formel der Tetrinsäure. Was den Typus der Substanz betrifft, so ist der Unterschied im Leitvermögen gegenüber den anderen Malonsäureestern und den Acetessigestern darin zu suchen, daß hier der Komplex I auftreten kann, während alkylsubstituierte Malonsäureester II:

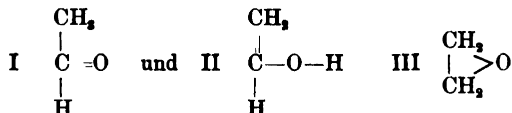


eine ähnliche „Tautomerie" nicht, Acetessigester III nur so zeigen können, daß dann eine CO-gruppe übrig bleibt.

Ich habe soeben das Wort „Tautomerie" gebraucht. Was ist „Tautomerie"? Die für diesen Begriff gegebenen Definitionen scheinen ja ganz klar zu sein und doch ist nicht genau zu ersehen, wo die Tautomerie aufhört und die Isomerie anfängt. Tautomer werden z. B. von einfachen Gruppen die beiden Formen:



gehalten. Der einfachste Fall wird danach beim Acetaldehyd vorliegen. Wir können uns zwei Formeln auf Grund der Strukturtheorie konstruieren:



Wir kennen aber nur einen Repräsentanten dieser Formel, und wenn wir darauf ausgehen, etwa die Verbindung II darzustellen, so erhalten wir entweder I oder III. Danach muß, wie man zu sagen pflegt, II nicht existenzfähig oder so labil sein, daß es in I oder III übergeht. Darüber sind wir nun wohl alle einig. Die wohlcharakterisierten Verbindungen: Acetaldehyd I und Äthylenoxyd III ent-

1) C. A. Bischoff u. Rach, Lieb. Ann. der Chemie **251**, 360.
2) Vgl. hierzu: Nef, Lieb. Ann. der Chemie **266**, 70.

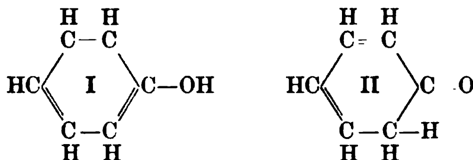
sprechen in ihrem Verhalten durchaus den für die Körper aufgestellten Formeln. Nun werden in manchen Gruppen, wo die einfachsten Glieder unbeständig sind, die höheren Homologen, oder die durch heterogene Reste substituierten Derivate beständiger, und man könnte danach z. B. für das Aceton die beiden Isomerieen:



erwarten. Allein dieselben sind bis jetzt nicht erhalten worden. Dagegen findet sich unter den Substitutionsprodukten des Acetons ein Individuum, dessen Konstitution nicht allseitig gleichmäßig gedeutet wird: der Acetessigester



Hier wird nun geltend gemacht, daß sich die Substanz bei manchen Reaktionen so verhalte, als ob sie die Keto-, bei anderen als ob sie die Hydroxylgruppe enthalte. Erlenmeyer hat früher einmal die Regel aufgestellt, daß eine Hydroxylgruppe am doppeltgebundenen Kohlenstoffatom nicht als solche hafte, sondern hier stets eine Umlagerung in die Ketogruppe eintrete. Das galt für die Fettreihe. In der Benzolreihe mußte man sich dagegen, wenn man die Kekulé'sche Formel adoptierte, wohl vorstellen, daß die Hydroxylgruppe z. B. im Phenol:

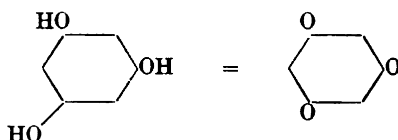


auch an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff haften könne. Nun haben aber die Studien bei komplizierteren Derivaten ergeben, daß in vielen Fällen wohl ein „Bindungswechsel" angenommen werden müsse, und daß auch in ringförmigen Gebilden die Umlagerung zu II stattfinden kann. In welchem Momente eine solche Umlagerung aber eintritt, ist schwer zu sagen, da wir leider gezwungen sind, aus den Reaktionsprodukten auf die Konstitution der Ingredienzien zu schließen. Definitiv könnte in einem Sinne die Frage dann entschieden werden, wenn die beiden Isomerieen wirklich gefaßt würden, und dazu ist der Anfang gemacht. Aus den Ergebnissen des letzten Jahres sind hier als sehr wertvoll zu bezeichnen die von A. von Baeyer aufgedeckten „Beziehungen des Succinylobernsteinsäureäthers zu dem Phloroglucin" [1]).

A. von Baeyer hatte früher gefunden, daß das Phloroglucin sich unter der Einwirkung des Hydroxylamins in ein Derivat des Triketohexamethylens verwandelt:

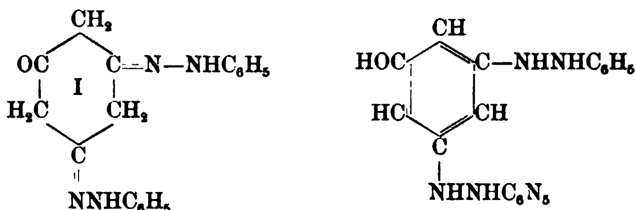
---

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2687 ff.

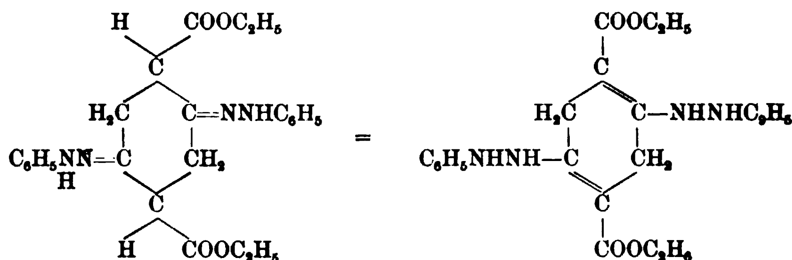


Der Paradioxyterephtalsäureäther dagegen zeigte eine solche Umwandlung nicht. Letzterer ließ sich durch Wasserstoffaddition in Succinylobernsteinsäureäther überführen, welcher dem Phenylhydrazin gegenüber eine ähnliche „tautomere“ Umlagerung erleidet.

Das Studium der Hydroterephtalsäure hatte ferner ergeben, daß der Succinylobernsteinsäureäther im freien Zustand kein Ketoderivat, sondern ein Dioxydihydroterephtalsäureäther ist, also ebenso wie das Phloroglucin ein phenolartiger Körper. Letzteres zeigte gegen Phenylhydrazin folgendes Verhalten: die primär entstehende Verbindung I ging in II über:



Das war durch die Überführung des letzteren Körpers in die entsprechende Azoverbindung mittels Eisenchlorid erwiesen worden. Nunmehr ist auch für den Succinylobernsteinsäureäther ein analoges Verhalten nachgewiesen worden:



Das der Succinylobernsteinsäure zu Grunde liegende Diketohexamethylen verhält sich nach den Untersuchungen von A. von Baeyer und Noyes[1]) ganz wie ein Diketon. Man muß also die Umwandlung des letzteren in ein dem Phloroglucin ähnliches Phenol der Gegenwart der Carboxyäthylgruppe zuschreiben. Die Thatsache, dass

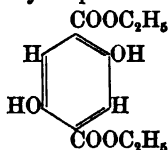
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **22**, 2168.

man durch einfache Substitution im Ring ein Hydroxylderivat des Dihydrobenzols erhalten kann, welches alle Eigenschaften eines vom Benzol abgeleiteten Phenols — des Phloroglucins — zeigt, bezeichnet A. von Baeyer als von fundamentaler Bedeutung für die Benzoltheorie.

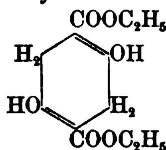
Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Succinylobernsteinsäureäther entstehen zwei isomere Verbindungen $C_{24}H_{28}N_4O_4$. Die eine, weiß, wird als p. Benzoldishydrazo-$\Delta^{2\cdot5}$-Dihydroterephtalsäureäther, die andere, gelb, als p. Benzoldishydrazo-$\Delta^{1\cdot4}$-Dihydroterephtalsäureäther beschrieben (früher von Knorr und Bülow: Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureäther genannt).

Das nähere Studium dieser Verbindungen hat zu folgenden Formeln geführt:

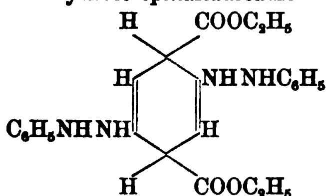
1) Dioxyterephtalsäureäther



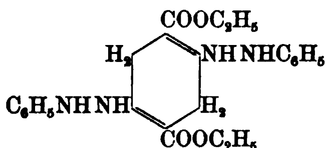
2) Succinylobernsteinsäureäther



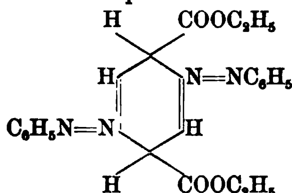
3) Labiler Benzoldishydrazo-Δ^{2-5}-Dihydroterephtalsäureäther



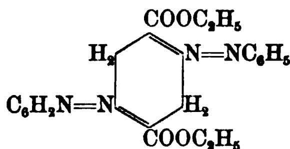
4) Stabiler Benzoldishydrazo-Δ^{1-4}-Dihydroterephtalsäureäther



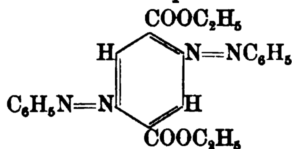
5) Benzoldisazo-$\Delta^{2\cdot5}$-Dihydroterepthalsäureäther



6) Benzoldisazo-$\Delta^{1\cdot4}$-Dihydroterephtalsäureäther



7) Benzoldisazoterephtalsäureäther



Die Verschiedenheiten, welche man beim Succinylobernsteinsäureäther selbst beobachtet hat, werden von A. von Baeyer und G. von Brüning physikalischen Ursachen zugeschrieben, indem angenommen wird, daß die Ketogruppe die α-Wasserstoffatome viel beweglicher mache, als der Stickstoff in der Hydrazonbindung.

Eine merkwürdige Gruppierung, die auch bald nach der einen (I), bald nach der anderen (II) Lage reagiert, ist in folgenden Typen enthalten:



Hierher gehören das Succinylchlorid und das Phtalylchlorid, für welche ebenso wie für die betreffenden Imide bald die erste, bald die zweite Formel angenommen wird. Gehören diese Fälle auch in das Gebiet der Tautomerie? Von vornherein muß der Unterschied auffallen, daß hier der Bindungswechsel oder die Umlagerung nicht an strukturbenachbarten Kohlenstoffatomen, sondern an solchen auftreten würde, die man zur Zeit als „räumlich benachbart" (γ-Stellung) ansieht. Hier ließe sich also schon eher erwarten, durch Vervollkommnung unserer Methoden die denkbaren beiden Isomeren darzustellen.

Tiemann hat neuerdings für das Succinimid auf Grund der Oximderivate die symmetrische Formel angenommen. Daraus könnte auch die symmetrische Struktur für das Succinanil gefolgert werden:



Nun lieferte letzteres bei der Behandlung mit Fünffachchlorphosphor aber einen Körper, in welchem noch ein Sauerstoffatom erhalten geblieben war, das Dichlormaleïnchlorid[1]). Das könnte wieder veranlassen, dem Anil die unsymmetrische Formel zu erteilen, wodurch es erklärt wäre, daß das „Laktonsauerstoffatom" nicht austritt:

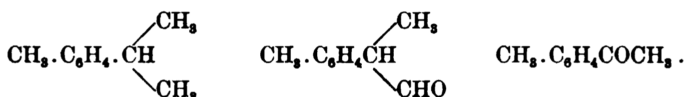


Den ersten Anstoß zur Aufklärung dieser Verhältnisse scheinen die Beobachtungen von Auger[2]) zu geben. Der Genannte hat die Chloride von zweibasischen Säuren untersucht und gefunden, daß Malonyl-, Glutaryl- und Sebacylchlorid symmetrisch, Phtalyl- und Succinylchlorid, sowie Sulfosuccinyl unsymmetrisch aufgebaut sind. Er

1) Anschütz u. Beavis, Liebig's Ann. d. Chemie **263,** 153.
2) Ann. chim. et phys. [6] **22,** 289.

beschreibt ein zweites Phtalimid und ein zweites Bernsteinsäurediamid.

Wir wenden uns nunmehr zu einer Reihe von Reaktionen, welche insofern im Zusammenhang miteinander stehen, als die eine gewissermaßen die Umkehr der anderen ist: Oxydation und Reduktion. In der letzten Zeit haben namentlich die „Hydrierungen", also Reduktionsprozesse zu überraschenden Thatsachen geführt. Wir wollen jedoch, ehe wir diese letzteren genauer betrachten, erst zusehen, was sich Bemerkenswertes bei Oxydationsversuchen herausgestellt hat. Von Interesse ist, zu erwähnen, das bei der Oxydation des Isopropylbenzols mittels Chromylchlorid Acetophenon- und Hydratropasäurealdehyd entsteht. Die Oxydation verläuft hier also analog der beim Cymol, und W. von Miller und Rhode[1]), welche diese Versuche durchgeführt haben, halten es danach für wahrscheinlich, daß das Cymol die Isopropylgruppe enthält, und mithin der Verlauf der Oxydation sich in folgenden Bildern abspiegelt:

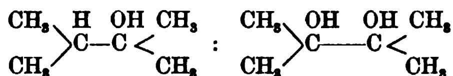


Diese Ansicht über die Natur des Cymols wurde schon im voraus durch Widman[2]) bestätigt, welcher die ihr widersprechenden älteren Angaben als irrig erwies. Die zahlreicheren Umlagerungen, die man früher den Körpern der Cymolgruppe zuschreiben mußte, sind durch diese wichtige Arbeit Widman's mit einem Schlage beseitigt, und die Chemie der Cymol- und Cuminreihe ist dadurch in höchst erfreulicher Weise vereinfacht worden.

An diesen Fall aus den Kohlenwasserstoffreihen schließen wir zunächst eine Bemerkung über die Oxydation von Alkoholen, und zwar von tertiären. Es ist von G. Wagner[3]) darauf aufmerksam gemacht worden, daß bisher die tertiären Alkohole fast nur mit Chromsäuregemisch oxydiert wurden, daß also die erhaltenen Produkte eigentlich die Oxydationsprodukte der zuerst entstandenen Olefine seien. Die neutrale Permanganatlösung soll nun ein Oxydationsmittel sein, welches nicht im stande ist, die tertiären Alkohole zu dehydratisieren. Von den Versuchen hebe ich hervor, daß 1) Trimethylcarbinol sehr schwer oxydierbar ist; selbst eine alkalische 4prozentige Permanganatlösung greift kaum in der Wärme an. 2) Beim tertiären

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1356.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 439, 1862; s. auch R. Meyer, ib. 970; A. Töhl, ib. 1649.
3) Journ. f. prakt. Chemie [2] **44**, 308.

Amylalkohol wird die Oxydation mit neutraler Permanganatlösung erst nach Monaten erschöpft. 3) Dimethylisopropylcarbinol liefert bei der fraglichen Oxydation das Pinakon:



Damit ist der erste Fall einer direkten Überführung eines gesättigten einsäurigen Alkohols in den entsprechenden zweisäurigen erwiesen.

Den tertiären Fettalkoholen können die Phenole der aromatischen Reihe an die Seite gestellt werden. Döbner[1]) hatte früher gefunden, daß Traubensäure (die bekanntlich durch Oxydation der Fumarsäure entsteht, während Maleïnsäure hierbei die inaktive Weinsäure bildet) auch entsteht bei der Oxydation von ungesättigten Säuren des Typus: R.CH:CH.CH:CHCOOH, und dies brachte ihn auf die Idee, gewisse Benzolderivate, in denen nach der Kekulé'schen Formel ja eine analoge Bindung vorliegen soll, zu oxydieren. In der That lieferte Phenol bei der Oxydation neben Oxalsäure inaktive Weinsäure. Es steht dies im Einklang mit der Thatsache, daß Brenzkatechin Dioxyweinsäure liefert. Die soeben geschilderte Spaltung des Phenols ist aus der Kekulé'schen Formel leicht, aus der Diagonal- oder Prismenformel des Benzols dagegen kaum erklärbar.

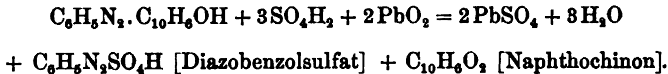
Die Oxydation von Ketonen, und zwar von gemischten fettaromatischen, haben neuerdings Claus und Neukranz[2]) mit besserem Erfolg durchgeführt, indem sie nach einer von Glücksmann herrührenden Vorschrift das Permanganat und das Alkali mischten und dieses Oxydationsgemisch zu den organischen, mit etwas Wasser emulsierten Ketonen fließen ließen. Dadurch wurde namentlich die Ausbeute bei der Oxydation des Acetophenons (Phenylglyoxylsäure) und des Paratolylmethylketons (p-Tolylglyoxylsäure) wesentlich erhöht.

Bei dem großen Interesse, welches in den letzten Jahren die Chemiker den Stickstoffverbindungen entgegengebracht haben, ist es auch von Bedeutung, zu erfahren, wie weit die Anwesenheit von Stickstoff die sonst beobachteten Oxydationsregelmäßigkeiten alteriert. Zwei doppeltgebundene Kohlenstoffatome werden bekanntlich bei der Oxydation in manchen Fällen hydroxyliert, in anderen gesprengt. Das in der Azogruppe verbundene Stickstoffatompaar wird bei der Oxydation abgespalten, und zwar so, daß einerseits eine Diazoverbindung, andererseits ein Chinonderivat entsteht. Alkalische und saure Oxydationsmittel geben dasselbe Resultat, da aber erstere die Zersetzung der Diazoverbindung erleichtern, so muß man sie vermeiden. Eine schnellere Darstellung von Chinonen im reinen Zustand wird erzielt durch Anwendung von Bleisuperoxyd bei Gegenwart von

---

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1753.
2) Journ. f. pr. Chemie [2] **44**, 77, 138.

Schwefelsäure. Azobenzolnaphthol spaltet sich hierbei nach Versuchen von Lauth[1]) folgendermaßen:



$$C_6H_5N_2.C_{10}H_6OH + 3SO_4H_2 + 2PbO_2 = 2PbSO_4 + 3H_2O$$

$$+ C_6H_5N_2SO_4H \text{ [Diazobenzolsulfat] } + C_{10}H_6O_2 \text{ [Naphthochinon].}$$

In den ringförmigen Verbindungen kann der Stickstoff, welcher selbst als Ringglied auftritt, durch die Anlagerung eines Säureradikales vor der Oxydation geschützt werden. So sind schon früher das Piperidin, Coniin und Tetrahydrochinolin, lauter Imidbasen, oxydiert worden und haben zu den entsprechenden Amidosäuren geführt. Piperidin (als Piperylurethan mit Salpetersäure oxydiert) hat δ-Amidobuttersäure oder (als Benzoylpiperidin mit Permanganat) δ-Amidovaleriansäure ergeben. Neuerdings[2]) hat sich nun herausgestellt, daß ein Derviat der letzteren Säure auch entsteht, wenn man von dem Benzolsulfonpiperidin ausgeht:



$$C_6H_5SO_2.NH.CH_2(CH_2)_3COOH.$$

Besonders reichhaltig ist das Thatsachenmaterial, welches über den Verlauf der Oxydation von Chinolinkörpern herbeigeschafft worden ist. W. von Miller[3]), der auch neuerdings durch seine Schüler eine Anzahl von alkylierten und carboxylierten Chinolinderivaten oxydieren ließ, kommt bei der Erörterung der bekannten Fälle von „Oxydation mittels Permanganat in alkalischer Lösung" dazu, daß sich keine Gesetzmäßigkeiten ergeben haben. Im allgemeinen wird der Benzolkern angegriffen, der Pyridinkern meist dann, wenn der Stickstoff fünfwertig geworden ist.

G. v. Georgievics[4]) hatte sich die Aufgabe gestellt, einen näheren Einblick in die Einflüsse zu gewinnen, welche die Stellung und die Natur der im Benzolkern substituierenden Gruppen auf den Verlauf der Oxydation der Chinolinderivate ausüben. Aus seinen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die im Benzolkern substituierten Derivate des Chinolins, sowie auch dieses selbst, geben nicht unter allen Umständen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure. In konzentrierter schwefelsaurer Lösung oxydiert, liefert weder die α-Chinolinbenzcarbonsäure, noch das p-Toluchinolin und die ihm entsprechende Carbonsäure Chinolinsäure. Das p-Toluchinolin und die p-Chinolinbenzcarbonsäure geben auch unter anderen Umständen bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung keine Chinolinsäure. Der

1) Compt. rend. **112**, 1512.
2) C. Schotten u. W. Schlömann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3687.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1900.
4) Monatshefte für Chemie **12**, 304.

Einfluß der Verdünnung zeigt sich beispielsweise sehr deutlich beim Chinolin selbst:

konzentrierte schwefelsaure Lösung: Chinolinsäure;
verdünnte schwefelsaure Lösung: m-Chinolinbenzcarbonsäure.

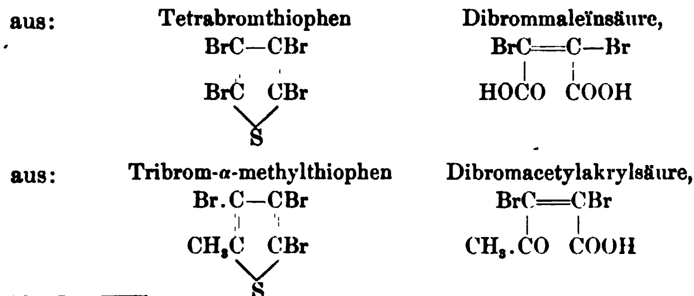
Die Stellung der in den Benzolkern eingeführten Gruppen beeinflußt insofern den Verlauf der Oxydation, als z. B. Orthochinolinbenzcarbonsäure Chinolinsäure bildet (allerdings nur in geringer Menge), dagegen die Para- und Anaverbindung keine Spur dieser Säure liefern.

Auch die Natur der substituierenden Radikale ist von Bedeutung für den Verlauf der Oxydation: So oxydiert sich p-Chinolinbenzcarbonsäure in alkalischer Lösung sehr leicht und vollständig unter Bildung von Chinolinsäure und einer Carbonsäure des Nitrobenzols, die entsprechende Sulfosäure dagegen wird erst unter einem tieferen Eingriff in die Molekel zersetzt, wobei reichlich Oxalsäure auftritt. Wieder einmal ein recht deutliches Beispiel der sogenannten „Formwirkung".

Es wäre Unrecht, hier ein Element unerwähnt zu lassen, dem ebenfalls in der letzten Zeit die Chemiker mehr und mehr ihr Interesse zugewendet haben.

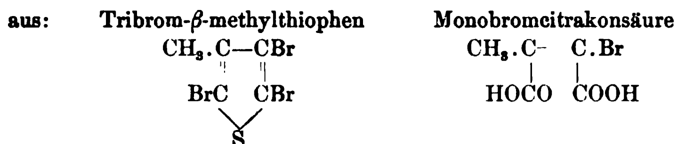
An dem zuvor besprochenen Fall sieht man, wie groß der Unterschied zwischen COOH und SO_2OH selbst in seiner Wirkung auf einen entfernten Teil der Molekel sich zeigt. Andererseits sind ja Fälle bekannt, wo der Schwefel sich ganz eigenartig an die Kohlenstoffverbindungen anpaßt. Wer erinnerte sich nicht noch der denkwürdigen Entdeckungen in der Thiophengruppe, der weitgehenden Übereinstimmungen der physikalischen Eigenschaften dieser Körper mit denen der Benzolreihe? So wie nun die Spaltung des Ringschlusses durch Oxydationen beim Benzol, Pyridin, Chinolin mehr und mehr durchgeführt wurde, hat man durch die Arbeiten von Ciamician[1]) auch die Reaktionen kennen gelernt, welche die Spaltung des Thiophens repräsentieren.

Die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure hatte



1) Ciamician u. Angeli, Rend. della Acad. dei Lincei 7, 22. Ber. der deutsch. chem. Ges. 24, 74, 1347.

aus: Tribrom-β-methylthiophen Monobromcitrakonsäure



geliefert. Diese Versuche, die denen beim Pyrrol und Furfuran analog verlaufen, geben Veranlassung sich mit der „glyptischen Auffassung" der Tetrolringe zu beschäftigen, und führen dazu, für dieselben Konfigurationsschemata aufzustellen, welche den Ansichten entsprechen, die A. von Baeyer über die Konstitution des Benzols vertreten hat. Die Dimensionen des Schwefelatomes müssen derartige sein, daß sie den Schluß der ringförmigen Kette in Parastellung zulassen.

Wenn wir die Reduktionserscheinungen an unserem Auge vorüber ziehen lassen, so fallen hier zwei mächtige Gruppen besonders auf: Die so erfolgreiche Anwendung der Reduktionsmethode von Emil Fischer auf die Gruppe der Oxysäuren, die eigentlich die Grundreaktion ist, ohne die die Synthese der Zuckerarten nicht in dem Umfang möglich gewesen wäre, wie sie in verhältnismäßig kurzer Zeit gefördert worden ist, und dann die Anlagerung von Wasserstoff an ringförmige Systeme, die in den letzten Jahren die Domäne Adolf von Baeyer's geworden ist, in der er mit seinen Schülern eine solche Fülle von neuen Gesichtspunkten entwickelt hat, daß es sich als eine Notwendigkeit erweist, das bis jetzt zu Tage geförderte Material in übersichlich gruppierter Weise zu inspizieren. Bezüglich der Fischer'schen Arbeiten können wir uns angesichts seines im Jahre 1890 gehaltenen Vortrages noch bis zum nächsten Jahre gedulden, da das, was unterdessen nach der eben erwähnten Richtung hin noch fortwährend neu geboten wird, wesentlich als der Ausbau des früher fundamentierten Gebäudes erscheint, eines Gebäudes von allerdings palastartigem Umfang.

Die genannte Methode hat aber unterdessen auch auf andere Körper mit Erfolg Anwendung gefunden und wollen wir zur Charakteristik hier zwei Fälle herausgreifen: W. Wislicenus[1]) hat den Oxalessigester reduziert und dabei die erwartete Äpfelsäure zufolge der Gleichung:



$$C_2H_5O.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5 + H_2 + 2H_2O = 2C_2H_5OH + COOH.CH_2CHOH.COOH$$

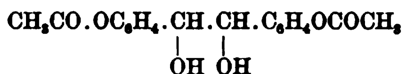
erhalten.

A. Hutchinson[2]) studierte die Reduktion von Amiden mittels

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3416.
2) ibid. p. 173.

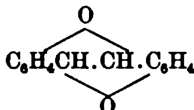
Natriumamalgam in saurer Lösung. Während die aliphatischen Säureamide unter diesen Umständen nicht reduziert werden, läßt sich bekanntlich Benzamid in Benzaldehyd und Benzylalkohol verwandeln. Ähnlich werden noch die Amide der o-Toluyl-Salicyl-p-Oxybenzoë- und Anissäure zu den betreffenden Alkoholen reduziert, nicht aber die der Phenylessig- und Zimmtsäure. Neben den Alkoholen traten noch komplizierte Substanzen auf, die sich namentlich in alkalischer Lösung bilden, z. B. Anisil aus Anisamid, ferner Dihydrobenzamid und Dihydrotoluylamid, so daß also auch der Benzolkern teilweise mit in die Reduktion hinein gezogen wird.

Die aromatischen Aldehyde sind neuerdings von Tiemann[1]) und seinen Schülern der Reduktion in ausgedehntem Maßstabe unterworfen worden. Früher hatte Benzaldehyd unter dem Einfluß von Zinkstaub und Eisessig das Benzylacetat $C_6H_5CH_2OCOCH_3$ gegeben, während der p-Oxybenzaldehyd durch die nämlichen Agentien in ein Derivat des Hydrobenzoïns:



übergeführt wurde.

Der Orthooxybenzaldehyd dagegen hatte ein Anhydrid geliefert, dem die Formel



gehören sollte.

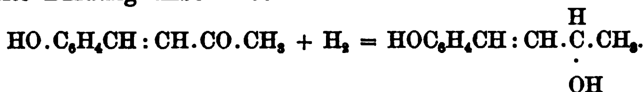
Letztere Substanz hatte sich nun bei dem erneuten Studium nicht als ein Individuum, sondern als ein Gemenge von zwei Isomeren entpuppt. Das bei 82° zufälliger Weise konstant schmelzende Gemisch ließ sich durch eine methodische Fällung der heißen alkoholischen Lösung durch Wasser in die schwerer lösliche Komponente (Schmp. 116—117°) und die leichter lösliche (Schmp. 67—68°) spalten. Tiemann steht mit der Erklärung des interessanten Isomeriefalls auf dem Boden der Stereochemie: die oben gegebene Formel weist zwei asymmetrische Kohlenstoffatome auf. Außer diesen Produkten liefert die Reduktion des Salicylaldehyds noch einen dritten Körper mit der doppelten Formel, nämlich das Diooxystilben:


$$HO.C_6H_4CH = CH.C_6H_4OH.$$

Ketone werden durch Reduktion bekanntlich in sekundäre Alkohole übergeführt. Bei der Anwendung von Natriumamalgam geht bei den aus Salicylaldehyd und Aceton dargestellten Methyl-cumar-

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3167.

keton der Wasserstoff lediglich an die CO-Gruppe und läßt die doppelte Bindung unberührt:



$$HO.C_6H_4CH:CH.CO.CH_3 + H_2 = HOC_6H_4CH:CH.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CH_3.$$

Die Überführung dieser Verbindung in ein Anhydrid ist nicht gelungen.

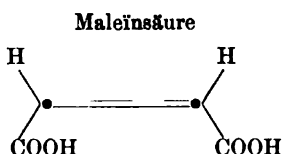
„Über die Konstitution des Benzols“ betiteln sich sechs inhaltsschwere Abhandlungen, die A. von Baeyer seit dem Jahre 1888 veröffentlicht hat.[1]) Die Spekulationen, welche A. von Baeyer über die Natur des Kohlenstoffatoms gelegentlich seiner Studien über die Acetylenverbindungen angestellt hatte, haben bekanntlich zu der sogenannten „Spannungstheorie“ geführt. Die Weiterführung dieser theoretischen Spekulationen forderte vor allem die Feststellung der Konstitution des Benzols, jenes merkwürdigen Kohlenwasserstoffs, „der wegen seiner großen Beständigkeit, seiner leichten Bildung aus dem Acetylen und seiner nahen Beziehung zu den aus Methylgruppen gebildeten Ringen einen der wichtigsten Plätze unter den Verbindungen des Kohlenstoffs einnimmt.“ Seit der Aufstellung der Kekulé'schen Theorie, die bekanntlich im Frühjahr 1890 ihr fünfundzwanzigjähriges Jubiläum gefeiert hat, beschränkten sich die Fortschritte im wesentlichen auf eine Fortsetzung der von Kekulé begonnenen Diskussion der Stellungsfragen. Außerdem sind von vielen Chemikern Sprengungen der Benzolderivate ausgeführt worden: Prozesse, die sich nicht nur mit einer, sondern mit mehreren Formeln des Benzols in Einklang bringen ließen, und somit über den richtigen Ausdruck der Konstitution des Benzols nicht entschieden haben. Der Weg, den A. von Baeyer einschlug, nahm eine wesentlich andere Richtung. Nachdem er die Hauptbeziehungen der schon von Herrmann entdeckten Übergänge des Succinylobernsteinsäureäthers in Benzolderivate besser aufgeklärt hatte, wandte er sich dem Studium der Reduktionsprodukte aromatischer Säuren zu und begann mit der Terephtalsäure. Er konstatierte zunächst, daß die Di-, Tetra- und Hexahydroterephtalsäure nicht mehr den Charakter von Benzolderivaten besitzen. Trotz der ringförmigen Anordnung ihrer Atome müssen diese Säuren zu den Körpern der Fettreihe gezählt werden, und zwar läßt sich die Di- und die Tetrahydrosäure den ungesättigten, die Hexahydrosäure den gesättigten Säuren an die Seite stellen.

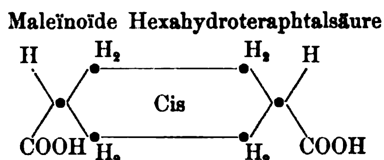
Die Überführung der Terephtalsäure in ihre Hydroprodukte vollzog sich unter der Einwirkung von Natriumamalgam; in der Kälte wurden 2, in der Wärme 4 und nur sehr schwierig 6 Wasserstoffatome addiert. Die Hexahydrosäure wurde besser dargestellt durch

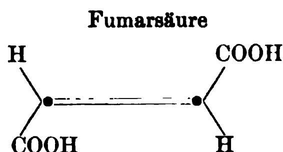
---

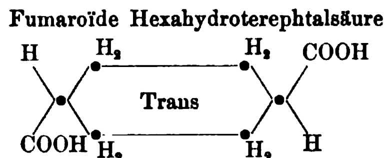
1) Liebig's Ann. d. Chemie **245**, 103; **251**, 257; **256**, 1: **258**, 1 u. 185; **266**, 169.

die Reduktion des Hydrobromides. Sofort wurde nun eine merkwürdige experimentelle Thatsache eruirt: die Hexahydrosäure trat in zwei isomeren Formen auf, welche sich ineinander überführen ließen. Die Isomerie ist geometrischer Natur, d. h. die beiden Säuren haben dieselbe Strukturformel, aber bei der Konfiguration ihrer Elemente im Raum ergeben sich zwei Bilder, welche nach v. Baeyer auf „relative Asymmetrie“ zurückgeführt werden und analog den bekannten Projektionen für Maleïnsäure und Fumarsäure folgendermaßen dargestellt werden können:

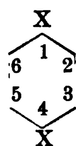




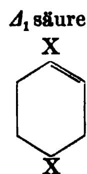


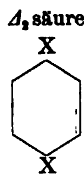


Von den bei dieser Gelgenheit von v. Baeyer gemachten Vorschlägen über die Bezeichnung der oben erwähnten Körper hat sich unterdessen der Ausdruck „cis“ für die maleïnoïde und „trans“ für die fumaroïde Form eingebürgert, ebenso die Charakterisierung der doppelten Bindung durch Δ. Die Zahlenappendices sind in ihrer Bedeutung aus folgenden Bildern ohne weiteres erklärbar:

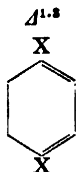


die beiden Tetrahydrosäuren:



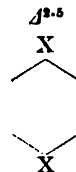


die vier stellungsisomeren Dihydrosäuren:









Um Beweise führen zu können, mußten neue Methoden geschaffen werden. Letztere bestanden in Reaktionen, denen dann Be-

weiskraft für einen vorliegenden neuen Fall zuerkannt werden konnte, wenn in allen studierten Analogiefällen der Verlauf der Reaktion in ein und demselben Sinne aufgeklärt war. Die Methode, „um offene oder ringförmig geschlossene ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten, sowie von den Carbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden,“ bestand in der Anwendung von Permanganatlösung, welche nur von ungesättigten Säuren in verdünnter Natriumcarbonatlösung sofort zerstört wird. Die oben genannten Säuren verhielten sich gegen dieses Reagenz folgendermaßen:

Terephtalsäure wird in der Kälte nicht, in der Wärme sehr langsam angegriffen. Dihydro- und Tetrahydrophtalsäure werden in der Kälte momentan oxydiert.

Hexahydroterephtalsäure wird in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich schnell angegriffen.

Die halogenhaltigen Säuren verhalten sich analog.

Diese Methode wurde nun an zahlreichen Substanzen geprüft und danach wurden dieselben in folgende zwei Klassen geteilt:

Momentan oxydiert	Nicht momentan oxydiert
Offene Formen:	
Ameisensäure. Ungesättigte Säuren: Fumar-, Citra-, Ita-, Mesacon-, Bromakryl-, Zimmt-, Propiol-, Naphthylakryl-, Oelsäure (letztere etwas langsamer).	Gesättigte Säuren der Fettreihe (außer Ameisensäure): Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure etc. (der Ester wird, wie der Acetessigester momentan oxydiert).
Ringförmig geschlossene Formen:	
Die ungesättigten Wasserstoffadditionsprodukte der Benzolcarbonsäuren, z. B. Di- und Tetrahydroterephtalsäure.	Benzol- und Naphthalincarbonsäuren. Die mit Wasserstoff gesättigten Benzolcarbonsäuren.

Die Fortsetzung des Studiums der Reduktionsprodukte der Terephtalsäure hat im ganzen zehn Säuren ergeben. Die Theorie ließ mit Einschluß der geometrisch isomeren zehn verschiedene Formen voraussehen.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der Litteratur über diese Säuren, ihre Derivate und ihr Verhalten giebt Herb[1]).

1) Liebig's Ann. d. Chemie **258**, 6.

Diese Säuren lassen sich folgendermaßen gruppieren:

A. Dihydroterephtalsäuren: 1) $\Delta^{1,3}$; 2) $\Delta^{1,4}$: 3) $\Delta^{1,5}$; 4) $\Delta^{2,5}$ Maleïnoïd; 5) $\Delta^{2,5}$ Fumaroïd.

B. Tetrahydrosäuren: 6) Δ^{1}: 7) Δ^{2} Fumaroïd; 8) Δ^{2} Maleïnoïd.

C. Hexahydrosäuren: 9) Fumaroïd; 10) Maleïnoïd.

Das Studium der Säuren umfaßt ihre Darstellung, Trennungen, physikalischen Eigenschaften, Verhalten zu Oxydations- und Reduktionsmitteln und zu Brom. Von Derivaten sind die Bariumsalze, die Di- und Monomethyläther, Diphenyläther, Hydrobromide, teilweise auch die Anhydride, Diamide und Dianilide berücksichtigt.

Die Phtalsäure lieferte bei der Behandlung mit Natriumamalgam Hydrophtalsäuren, welche sich in Übereinstimmung mit den Hydroterephtalsäuren wie ungesättigte Säuren der Fettreihe verhalten. Bisher umfaßte das Studium 7 Säuren, während die Theorie nach den Prinzipien, wie sie bei den Hydroterephtalsäuren entwickelt wurden, mit Ausschluß der enantiomorphen Formen erwarten läßt: 11 stellungs-isomere und 4 geometrisch-isomere.

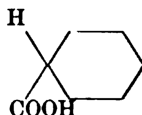
Von Dihydrosäuren sind möglich: 6 stellungs-, 1 geometrisch-isomere, dargestellt 1 (Formel noch nicht sicher festgestellt),

Von Tetrahydrosäuren möglich: 4 stellungs-, 2 geometrisch-isomere, dargestellt: 4 stellungsisomere: Δ^{2}; Δ^{1}; Δ^{4}; Δ^{3}.

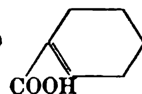
Von Hexahydrosäuren: 2 geometrisch-isomere; dargestellt: beide, fumaroïde und maleïnoïde.

Nachdem das Studium der Hydroterephtalsäuren dazu geführt hatte, Analoga unter den Körpern mit offenen Ketten zu suchen, wurde auch das Verhalten der Dichlormuconsäure gegen Reduktionsmittel in Angriff genommen, worüber Rupe[1]) berichtet hat.

Die von v. Baeyer aus all diesen Studien auf die Konstitution des Benzols gezogenen Schlüsse sind von ihm selbst anläßlich der Kekulé-Feier[2]) vorgetragen worden. Inzwischen wurden nun auch die einbasischen Säuren berücksichtigt. Aschan[3]) hat die Benzoësäure auf ihr Verhalten beim Hydrieren hin untersucht und dabei bis jetzt folgende Produkte erhalten:

I. Hexahydrobenzoësäure 

Schmp. 28°

II. Δ^{1} Tetrahydrobenzoësäure 

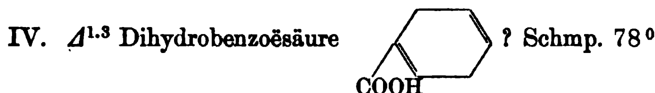
Schmp. gegen 8°

1) Liebig's Ann. d. Chemie **256**, 21.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 1272.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1864 u. 2617.

III. Δ^2 Tetrahydrobenzoësäure — Oel.



IV. $\Delta^{1.3}$ Dihydrobenzoësäure — ? Schmp. 78°



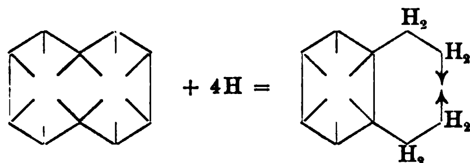
Die Naphthoësäuren sind unterdessen von v. Sowinski[1]) in bezug auf ihre Hydrierungsstufen untersucht worden. A. v. Baeyer[2]) hat ebenfalls dieselben in den Kreis seiner Studien gezogen gehabt und ergänzt die Mitteilungen des Genannten.

Es sind danach bis jetzt bekannt geworden:

Von der α-Naphthoësäure:	Dihydrosäure	a) stabil Schmp. 125°	b) labil 91°
„ „ β- „	„	Schmp. 161°	104°
„ „ α- „	Tetrahydrosäure	Schmp. 85°	
„ „ β- „	„	Schmp. 96°	

Eine Zusammensetzung des physikalischen und chemischen Verhaltens findet sich in Liebig's Annalen **266**, 202.

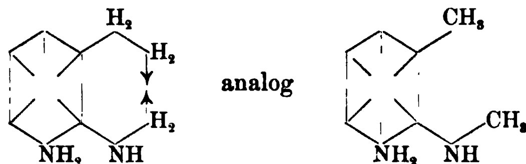
Diese Naphthoesäuren gehören bereits den bicyclischen Systemen an. Für die Hydrierung der letzteren hat sich aus den Arbeiten von Bamberger ergeben, daß die asymmetrische Einführung von vier additionellen Wasserstoffatomen zur Folge hat, daß der hydrierte Teil der Molekel „alicyclisch" wird, d. h. trotz der Integrität des Ringes die Eigenschaften von Körpern der aliphatischen Reihe annimmt, während die benachbarte Atomgruppe, welche bei dem Additionsprozeß nicht direkt beteiligt ist, die Funktionen eines monocyclischen Systems übernimmt. Schließlich wird dies unter Benützung der Bamberger'schen Formeln folgendermaßen ausgedrückt:



Als Nachweisobjekte dienten bisher Naphthalin, Chinolin und zahlreiche Substitutionsprodukte derselben. Unter diesen fehlte bis jetzt indes ein orthoamidiertes Tetrahydrochinolin, welches bei unbedingter

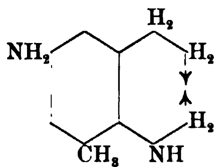
1) ibid. 2354.
2) Liebig's Ann. d. Chemie. **266**, 169.

Gültigkeit der Hydrierungsgesetze die Eigenschaften eines alkylierten Orthophenylendiamins aufweisen mußte:



Nun hat Bamberger neuerdings mit P. Wulz[1]) diesen Körper dargestellt durch Reduktion des o-Amidochinaldins mittels Zinngranalien und Salzsäure und durch Überführung desselben in Imidazolderivate und aus dem Verhalten zu Oxydationsmitteln in der That erkannt, daß der Körper die Funktionen eines Orthodiamins des Benzols besitzt.

Auch die Homologen des Tetrahydrochinolins zeigten die nach obigem Gesetz zu erwartenden Reaktionen. So zeigte beispielsweise das p-Amidotetrahydroorthotoluchinolin:



folgende typische Eigenschaften eines Paraphenylendiamins:

1) Schwefelwasserstoff rief in der mit etwas Salzsäure und Eisenchlorid versetzten Lösung eine violette Färbung hervor (Thionin).

2) Bei Gegenwart von Anilin in essigsaurer Lösung erzeugte Kaliumbichromat eine grüne Färbung (Indamin).

3) Diese Farbe ging beim Erwärmen der Flüssigkeit in das charakteristische Rot über (Saffranin).

4) Die wässerige Lösung des Chlorhydrates wurde auf Zusatz von salzsaurem Meta-Tolylendiamin und Kaliumbichromat tiefblau gefällt (Tolylenblau).

5) Dieser Farbstoff verwandelte sich beim Kochen der Flüssigkeit durch Violett in Rot (Tolylenrot).

Auch die tricyclischen Systeme sind der Reduktion unterworfen worden[2]). Zwar war hier das Material insofern beschränkter, als die wichtigsten Vertreter tricyclischer Systeme, Anthracen und Phenanthren, nicht weiter benutzt werden konnten. Ersteres nahm überhaupt nur zwei Wasserstoffatome auf, letzteres allerdings vier, aber es fehlte jeder Anhaltspunkt zur Beurteilung ihrer Stellung.

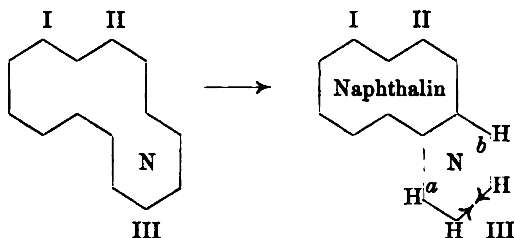
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2055.
2) E. Bamberger, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2463.

Man war daher auf die stickstoffhaltigen Derivate angewiesen, die sich nach der Skraup'schen Synthese erhalten ließen und die in ihrem Bau dem Phenanthren vollständig entsprechen. Das Studium der Naphthochinoline hat nun gezeigt, daß sich das Gesetz, welches die Hydrierung tricyclischer Systeme regelt, an ihnen feststellen läßt und daß dasselbe dem der bicyclischen auf das genaueste entspricht.

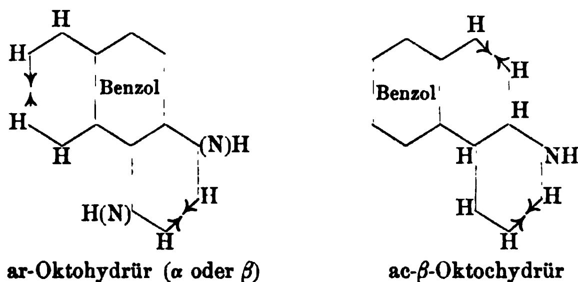
Der Additionsprozeß vollzieht sich in zwei leicht trennbaren Phasen.

Zinn und Salzsäure veranlaßt die Aufnahme von vier Addenden. Natrium und Amylalkohol gestattet dann weitere vier Wasserstoffatome anzulagern. So können nach Belieben Tetra- und Octohydrüre erhalten werden. In beiden Fällen ist die Addition eine asymmetrische.

Die erste Gruppe von 4 Wasserstoffatomen tritt unter allen Umständen in das stickstoffhaltige System ein (III); dieses erhält dadurch alicyclische Eigenschaften, während das von der Reduktion nicht direkt berührte Doppelsystem (I, II) Naphthalinfunktionen übernimmt:



Alle Tetrahydronaphthochinoline sind ihren Funktionen nach alkylierte Naphthylamine. Die Aufnahme der anderen 4 Wasserstoffatome erfolgt nach dem bicyclischen Gesetz. Die schematische Darstellung erleichtert das Verständnis für die früher untersuchten tricyclischen Systeme (α- und β-Naphthochinolin), indem sie erkennen läßt, daß am obigen Bilde, je nachdem der Stickstoff bei a oder b sitzt, zwei aromatische Oktohydrüre (α und β) entstehen, und außerdem vom β-Derivate sich ein acyclisches Oktohydrür ableitet:



ar-Oktohydrür (α oder β) ac-β-Oktochydrür

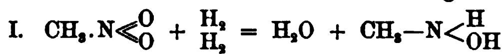
Das ac-Oktohydrür der α-Reihe ist nicht bekannt.

Der qualitative Unterschied der Basen läßt sich namentlich bei den β-Derivaten mit Hülfe von Diazobenzolsulfosäure leicht demonstrieren.[1]) In salzsaurer Lösung giebt:

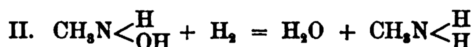
β-Naphthochinolin keine Reaktion,
β-Naphthochinolintetrahydrür: Diazoamidoverbindung (gelblich),
β-Naphthochinolin-ar-oktohydrür: Amidoazoverbindung (dunkelbraunviolett).

Die Gesetze, welche die Beziehung zwischen dem Ort der addierten Wasserstoffatome und der Stellung des Stickstoffatoms beherrschen, finden sich bei den beiden Tetrahydronaphthochinolinen in derselben Weise wieder, wie sie früher bei den α und β-Naphthylaminen erkannt worden sind[2]).

Ich kann diese Betrachtung der Reduktionsprozesse nicht schließen, ohne noch der Nitrokörper zu gedenken. An diesen haben neuerdings E. Hoffmann und V. Meyer[3]) die Beobachtung gemacht, daß bei der Überführung des Normalnitrobutans in das normale Butylamin (mittels Zinn- und Salzsäure), ebenso wie bei der Reduktion des Nitromethans eine reduzierend wirkende Substanz auftrat. Durch sehr sorgfältig ausgeführte Versuche hatte nun im letzteren Falle nachgewiesen werden können, daß hier Methylhydroxylamin vorlag. Der Reduktionsprozeß kann also in zwei Phasen vollzogen werden:



$$\text{I.}\quad CH_3.N{\lessgtr}^{O}_{O} + {}^{H_2}_{H_2} = H_2O + CH_3{-}N{<}^{H}_{OH}$$



$$\text{II.}\quad CH_3N{<}^{H}_{OH} + H_2 = H_2O + CH_3N{<}^{H}_{H}$$

Soweit bis jetzt untersucht, liefern die aromatischen Nitrokörper keine analogen intermediären Reduktionsprodukte und das Phenylhydroxylamin bleibt nach wie vor unbekannt.

Eine gewaltige Ausdehnung haben die Synthesen der organischen Verbindungen erhalten durch die Verwendung des Acetessigesters und der ihm ähnlich zusammengesetzten Körper. Noch täglich treiben auf diesen Beeten neue Pflanzen hervor, während die früher aufgekeimten sich nach und nach zu wundervoll komplizierten Gebilden ausgewachsen haben. Ehe wir in die Besprechung desjenigen eintreten, was uns das Jahr 1891 in dieser Beziehung gebracht hat, müssen wir noch etwas näher den Typus der hierher gehörigen Grundsubstanzen beleuchten. Ich stelle zunächst die Verbindungen, welche hauptsächlich im letzten Jahre Berücksichtigung fanden, zusammen:

1) Siehe auch das Kapitel Teer- und Farbenchemie.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. 24, 2648. 3) ibid. p. 3528.

I. Acetessigester $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$

II. Malonsäureester $C_2H_5 . O . CO . CH_2 . COOC_2H_5$

III. Cyanessigester $CN . CH_2 . COOC_2H_5$

IV. Oxalessigester $C_2H_5 . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5$

V. Acetonoxalester $CH_3 . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5$

VI. Acetondicarbonester $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.CH_2.COOC_2H_5$

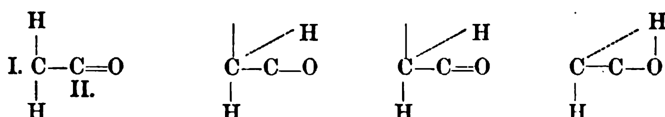
VII. Xanthochelidonsäureester

$$C_2H_5.O.CO.CO.CH_2CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$$

Das Gemeinsame all dieser Verbindungen ist die Anwesenheit einer oder zweier Methylengruppen, welche an sogenannte „negative Reste“ gebunden sind. Als diese negativen Reste treten in den oben geschriebenen Formeln die Komplexe CO und CN auf.

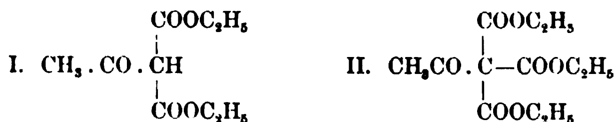
Wir wissen nun, daß die Wasserstoffatome derartig gelagerter Methylengruppen sich von denjenigen anderer Methylengruppen auszeichnen durch eine besondere Beweglichkeit, und man hat ganz allgemein den Satz aufgestellt, daß der Eintritt negativer Elemente oder Radikale die Wasserstoffatombindung „lockert“. Das ist ein Erfahrungssatz, aber keine Erklärung. Eine Erklärung würde sich aus folgender Überlegung ableiten lassen: Infolge des Eintritts negativer Komplexe wird der Charakter der Gesamtverbindung negativer, folglich werden die durch Wasserstoff gesättigten Kohlenstoffatome die Tendenz haben, die Wasserstoffatome, ähnlich denen in den Säuren, auszutauschen gegen „positivere“ Atome (Metalle) oder Reste. Diese Erklärung ist aber aus dem Grunde nicht stichhaltig, weil sich gezeigt hat, daß die betreffenden Wasserstoffatome in den meisten Fällen auch mit großer Leichtigkeit durch andere „negative“ Atome (Halogene) oder Reste ersetzt werden können. Ich kann es mir nicht versagen, hier eine andere Erklärung zu geben, die möglicherweise auch den Begriff der Tautomerie in ein besseres Licht rückt. Diese Erklärung steht auf dem Boden einer mehr der Mechanik entlehnten Auffassung. Wenn die Entfernung (natürlich die mittlere, da wir hier zunächst von den Bewegungen absehen können) der drei Wasserstoffatome im Essigäther vom Kohlenstoffatom gleich ist und zwar durch die Größe a ausgedrückt werden kann, so ist zu berücksichtigen, daß die Einführung eines Restes, dessen Bestandteile eine Anziehung auf den Wasserstoff auszuüben im stande sind, die Größe a alterieren wird. Nähern sich die Wasserstoffatome dem neuen (negativen) Komplex, so wird ihre Entfernung von dem mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatom größer werden. Sie erhalten dadurch eine größere Beweglichkeit: stellen wir uns beispielsweise die Bewegungen der Einfachheit wegen als pendelartige vor, so würde damit der Ausschlag des Pendels ein größerer werden. Beim Maximum dieses

Ausschlages nach der Seite des negativen Radikales kommt dann ein solches Wasserstoffatom in größere Nähe zum Beispiel zum Sauerstoff des eingeführten negativen Radikales und erscheint uns dann, wenn in diesem Momente eine Reaktion eintritt, als Hydroxylgruppe. Die Kraft aber, welche die Wasserstoffatome an den Kohlenstoff bindet, ist zum Teil schon überwunden, wenn die Atome in größere Entfernung voneinander gebracht sind, und damit erklärt es sich, daß die Wasserstoffatome auch durch andere Elemente bezw. Kräfte (z. B. ihre Verwandtschaft zu den Halogenatomen) herausgenommen werden können. In diesem Sinne würden dann die tautomeren Formen lediglich als Bewegungsstadien aufzufassen sein. Was man seither in diesen Fällen als doppelte Bindung aufgefaßt hat, wäre nichts anderes als eine größere Annäherung der beiden Kohlenstoffatome aneinander, die in demselben Momente eintritt, wo der Wasserstoff auf seinem Weg zum Sauerstoff bei diesem angelangt, an dem Kohlenstoff I gewissermaßen für die Annäherung des Atoms II Platz gemacht hat:



Das in obigen Formeln in Ruhe gedachte Wasserstoffatom kann natürlich ganz ähnliche Bewegungen gegen den anderen negativen Rest vollführen. Ob nun in einem Fall die Verbindung als $CH_2.CO$ oder $CH=C—OH$ reagieren wird, hängt von dem Medium ab, in welchem sie sich bewegen kann. Als dieses Medium ist aber das betreffende Reagens anzusehen.

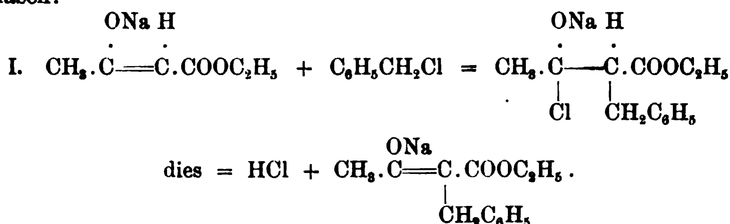
Über den Acetessigester hat sich im vergangenen Jahre J. U. Nef[1]) ausführlich ausgesprochen. In erster Linie hat er versucht den Vorgang aufzuklären, welcher sich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester und Natracetessigester abspielt. Hierbei entstehen drei Körper: freier Acetessigester, dessen Mono- und Dicarbonsäureäther. Der Monoester I ist identisch mit dem von Lange aus dem Natriummalonsäureester durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltenen Körper:



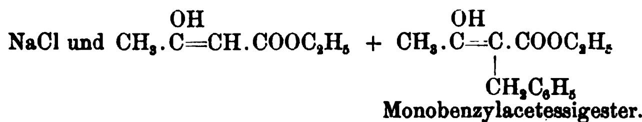
Der Dicarbonsäureester II dagegen ist unlöslich in Alkalien, wie alle disubstituierten Acetessigester und ist überhaupt beständig, da er

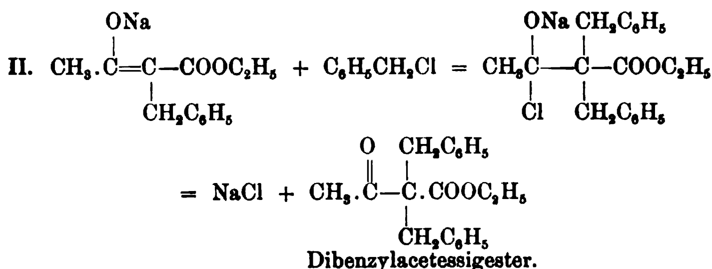
1) Liebig's Annalen der Chemie **266**, 52.

durch rauchende Salpetersäure nicht angegriffen wird und unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig ist. Nef glaubt es bewiesen zu haben, daß bei der Einwirkung von Säurechloriden, sowie Alkylhaloïden auf Natracetessigester nicht eine direkte Ersetzung des Natriums sondern zunächst eine Addition stattfindet; der sich abspaltende Halogenwasserstoff wirkt dann auf die vorhandenen zwei Natriumsalze ein, indem vorzugsweise das Salz der schwächeren Säure zersetzt wird. Er erklärt die Einwirkung von Benzylchlorid durch folgende Phasen:



Auf diese Verbindung und auf Natracetessigester, der noch nicht addiert hat, wirkt die Salzsäure unter Bildung von:





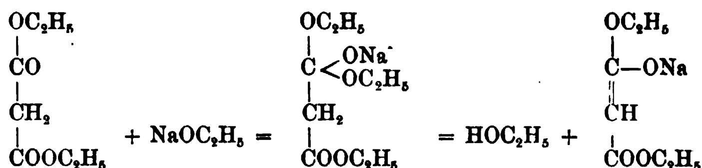
Für diese Vorgänge, die sich ja beim Malonsäureester ganz analog abspielen, ist aber schon von anderer Seite[1]) früher eine viel einfachere Erklärung gegeben worden.

Unter den von Nef neu dargestellten Derivaten sind erwähnenswert der Dibenzoylacetessigester und der Triacetylessigester:



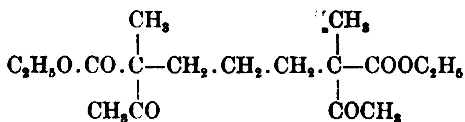
1) l. c. p. 107.

Ferner ist bemerkenswert, daß reiner (mit Siliciumtetrachlorid behandelter) Malonsäureester in absolut-ätherischer Lösung überhaupt nicht mit Natrium reagiert, während reiner Acetessigester damit Wasserstoff entwickelt. Die Bildung von Natriummalonsäureester muß daher auf die Anwesenheit von Alkohol geschoben werden, mit dem das Natrium zuerst Natriumäthylat bildet. Da dann die additionelle Verbindung sich wieder unter Abspaltung von Alkohol zerlegt, so genügt eine kleine Menge von Alkohol, um große Mengen von Malonsäureester und Natrium zu vereinigen:

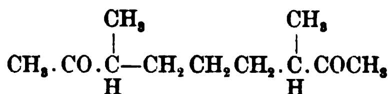


Gegen die Einseitigkeit dieser Auffassung spricht aber meines Erachtens der nahezu quantitative Übergang des Natriummalonsäureesters in der Kälte in den Acetylentetracarbonsäureester durch Jod.

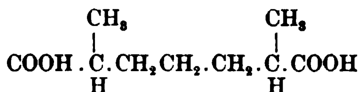
Die Einwirkungen von Dihalogenverbindungen auf den Acetessigester bezw. seine Substitutionsprodukte sind ebenfalls weiter verfolgt worden. So wurde aus Natriummethylacetessigester und Trimethylenbromid der folgende Ester erhalten [1]):



der sich in ein Diacetyldimethylpentan:



und eine Dimethylpimelinsäure:

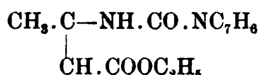


verwandeln läßt.

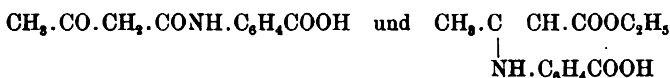
Letztere Säure schmilzt nach **Kipping** und **Mackenzie** bei 80—81°. Sie müßte identisch oder stereoisomer mit der von **Zelinski** [2]) beschriebenen Säure sein (Schmp. 71—73°). Unter den

1) Chem. News **63**, 306.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 4004.

interessanten Reaktionen des Acetessigesters sind bekanntlich auch diejenigen von Bedeutung geworden, welche auf der Einwirkung von Amidokörpern beruhen: so führte die Reaktion mit Ammoniak zu Pyridinkörpern, ebenso wie die mit Aldehydammoniak, die Einwirkung von Phenylhydrazin zu Pyrazolonen (Antipyrin), von Harnstoff zu Abkömmlingen der Harnsäure und dieser selbst. Die Kombination von Aldehyd und Ammoniak (Hantzsch) konnte erweitert werden auf die Kombination von Aldehyd und Harnstoff. Mit Benzaldehyd und dem letzteren hat P. Biginelli[1]) die Reaktion durchgeführt und hierbei ein Produkt erhalten, welches identisch ist mit dem von Behrend aus Benzaldehyd und β-Uramidokrotonsäureäther erhaltenen Körper und folglich die Konstitution:



besitzen muß. Nachdem die Einwirkung von primären und sekundären Aminen schon früher ausführlich studiert war, hat neuerdings Pellizari[2]) gezeigt, daß auch aromatische Amidosäuren mit dem Acetessigester reagieren, und so aus Metaamido-Benzoësäure und Acetessigester die Verbindungen:



dargestellt. Erstere entsteht beim direkten Erhitzen der Komponenten, letztere bei der Einwirkung in kochender alkoholischer Lösung. Dagegen liefert die Anthranilsäure nur ein einziges Produkt, welches der obigen ersten Formel entspricht. Dieser Unterschied der Stellungsisomeren ist wieder einmal sehr charakteristisch und erinnert an das Verhalten gewisser Orthoderivate bei der Piperazinbildung[3]).

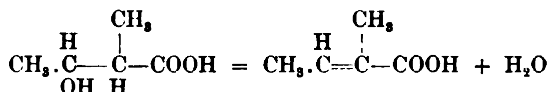
Ein Analogon des Acetessigesters ist bekanntlich der Benzoylessigester:

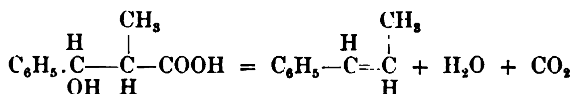


Letzterer wurde weiter studiert durch Perkin jun. und Stenhouse[4]). Unter den dabei neu erhaltenen Produkten ist die α-Methyl-β-Phenylmilchsäure zu erwähnen, deren Bildung die α-Methyloxybuttersäure aus Methylacetessigester entspricht. Während aber letztere beim Destillieren bekanntlich nur Wasser abspaltet, giebt erstere auch Kohlensäure ab und liefert ein substituiertes Styrol:

---

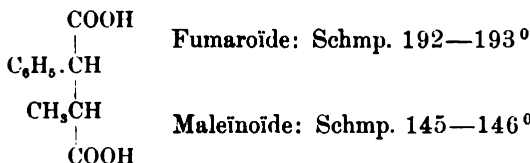
1) Gaz. chim. **19**, 497.
2) ibid. **21**, 340.
3) C. A. Bischoff, Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 2032.
4) Chem. News. **63**, 175.





Leider ist das letztere flüssig, so daß also die Aussicht, stereoisomere Styrole zu erhalten, bei den Homologen sich nicht realisieren lassen wird.

Der Cyanessigester bildet das Übergangsglied zwischen dem Essigester und dem Malonsäureester. Gleich letzterem enthält er bewegliche Wasserstoffatome. Die Alkylierung des Cyanessig-, Cyanpropion-, Cyanbutter- und Cyanisobuttersäureesters hat Zelinsky zu den alkylsubstituierten Bernsteinsäuren geführt, die im Kapitel über Stereoisomerie beschrieben sind. Zelinsky vertritt allerdings zur Zeit noch den Standpunkt, daß die Trimethylbernsteinsäure in zwei stereoisomeren Formen existiere, während Auwers und ich selbst seine zweite Trimethylbernsteinsäure auf Grund unserer Versuche für eine Dimethylglutarsäure halten, so daß nur die symmetrischen disubstituierten Bernsteinsäuren in zwei Formen existieren. Die ganze Gruppe derselben umfaßt nun außer den anderweitig [1]) zusammengestellten Gliedern noch die von Zelinsky aus Natriumcyanpropionsäureester und Bromphenylessigester neuerdings gewonnenen Phenylmethylbernsteinsäuren [2]):

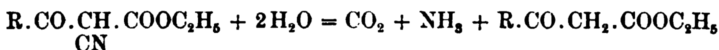


Die Verkuppelung zweier Reste des Cyanpropionsäureesters durch Äthylenbromid hat zu stereoisomeren Dimethyladipin-, die durch Trimethylenbromid herbeigeführte zu Dimethylpimelinsäuren geführt [3]).

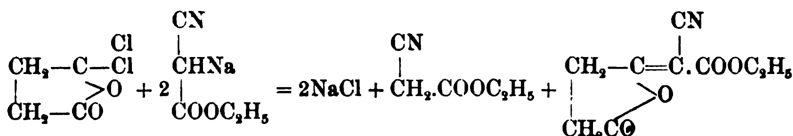
Die Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumcyanessigester ist von Haller früher mittels einbasischer, von Müller neuerdings mittels zweibasischer Säurechloride durchgeführt worden. Die im ersten Falle entstandenen Produkte gaben bei durchgeführter Verseifung und Anlagerung von Alkohol:

---

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 1956; **24**, 1073. Zeitschrift f. phys. Chemie **8**, 485 ff.
2) Zelinsky u. Buchstab, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1876.
3) ibid. 4004.

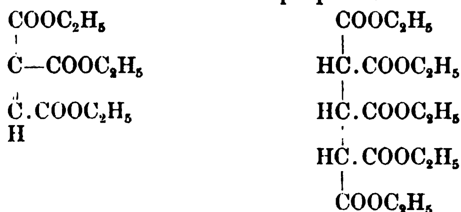


β-Ketonsäurederivate. Anders verläuft die Einwirkung von Succinyl- und Phtalylchlorid, die nach ähnlichen Prozessen, wie sie Wislicenus für die Umsetzung von Natriummalonsäureester mit Phtalylchlorid aufgeklärt hat, vor sich geht:



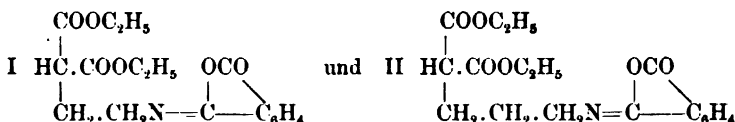
Wasser spaltet die betreffenden Körper in die Ausgangsmaterialien[1]).

Der Natriummalonsäureester ist nun auch mit dihalogensubstituierten Fettsäureestern behandelt worden. Die Reaktion vollzog sich bei der Einwirkung von Dichloressigester in zwei Richtungen, indem die folgenden beiden Körper entstanden[2]):



Letzterer Körper ist ein Derivat der Pentantetracarbonsäure, deren Ester neuerdings von Perkin jun. und Prentice[3]) zur Synthese von Homologen benutzt worden ist. Auf das hierbei zu erwartende Auftreten stereoisomerer Derivate der Pimelinsäure ist vorläufig keine Rücksicht genommen worden.

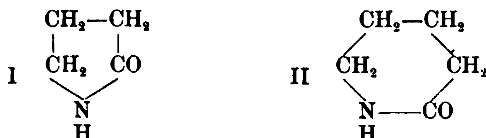
Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Malonsäureesters sind von Gabriel dargestellt worden, indem er das β-Bromäthylphtalimid und γ-Brompropylphtalimid auf Natriummalonsäureester einwirken ließ:



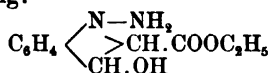
Die Spaltung dieser Körper mit Salzsäure führte zur γ-Amidobuttersäure (I) und δ-Amidovaleriansäure (II). Beide Amidosäuren

1) Compt. rend. **112**, 1139.
2) Bischop u. Perkin jun. Chem. News **63**, 175.
3) ibid. 176.

gaben bei der Destillation innere Anhydride: I. Pyrrolidon, II. Piperidon (Schotten's Oxypiperidin). Die Einwirkung auf die Alkylmalonsäureester verläuft analog, ebenso die Spaltung zu homologen Pyrrolidonen und Piperidonen.



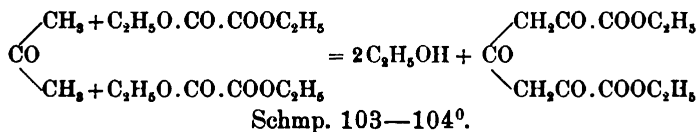
Auch auf zwei anderen Wegen sind stickstoffhaltige Abkömmlinge des Malonsäureesters dargestellt worden. So hatte schon früher R. Meyer[1]) die Kondensation des Malonsäureesters mit Diazobenzolchlorid durchgeführt bei Gegenwart von essigsaurem Natron und die Benzolazomalonsäure identisch befunden mit Phenylhydrazonmesoxalsäure, was Burmeister und Michaelis[2]) veranlaßte mitzuteilen, daß Chlormalonsäureester mit Phenylhydrazin reagiert und dabei vermutlich die Verbindung:



liefert.

Der Oxalessigäther $C_2H_5.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$ ist von W. Wislicenus und Scheidt[3]) früher auf sein Verhalten zu Phenylhydrazin untersucht worden. Nun wurde neuerdings der Äthoxyloxalessigester aus Oxalester, Äthoxylglycolsäureester und Natriumäthylat dargestellt und ebenfalls mit Phenylhydrazin in Reaktion gebracht. Die beiden genannten Ketosäureester geben, im Gegensatz zu anderen, mit Phenylhydrazin zuerst salzartige Additionsprodukte. Der Äthoxyloxalester zeigt Neigung zur Osazonbildung, woraus hervorgeht, daß sich die Gruppe $CO.CH\ (OC_2H_5)$ dem Phenylhydrazin gegenüber gerade so verhält, wie die Acetolgruppe $CO.CH.OH$.

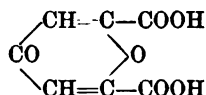
Außer dem Acetonoxaläther $CH_3.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$, der nach neueren Versuchen von Claisen[4]) in ein Derivat des Chinons übergeführt werden zu können scheint, hat der Genannte auch den Acetondioxalsäureäther dargestellt, indem er bei Gegenwart von Natriumäthylat Aceton und Oxalester aufeinander einwirken ließ[5]).



Schmp. 103—104°.

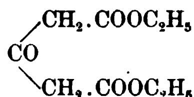
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1241.
2) ibid. p. 1800.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 432; ibid. p. 300 u. 4210.
4) ibid. p. 128.
5) ibid. p. 111.

Dieser Ester geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° über in Chelidonsäure, für welche die Lieben-Haitinger'sche Formel:

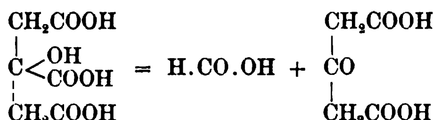


adoptiert wird. Die Möglichkeit neue Pyridinderivate darzustellen ist dadurch gegeben, dass die Pyronderivate, welche durch Wasserabspaltung aus den Kondensationsprodukten des Oxalesters mit Verbindungen des Typus $CH_3CO.CH:CHR$ entstehen, mit Ammoniak in erstere übergehen.

Von derartigen zweibasischen Ketosäureestern ist namentlich der Acetondicarbonsäureester in ergiebiger Weise im letzten Jahre zu Synthesen verwendet worden:

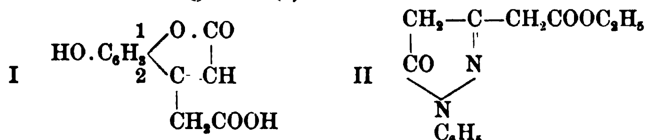


Die Acetondicarbonsäure entsteht bekanntlich bei der Behandlung der Citronensäure mit starker Schwefelsäure:



Diese Säure erleidet als β-Ketosäure die „Ketonspaltung" (Aceton bezw. Acetessigsäure) und die „Säurespaltung" (Essigsäure und Kohlensäure bezw. Malonsäure)[1]).

Mit Phenolen kondensiert sich die Säure; so entsteht mit Resorcin β-Umbelliferonessigsäure (I):

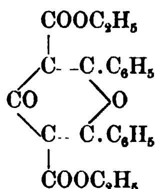


Mit Phenylhydrazin entsteht aus dem Äther ein Pyrazolonderivat (II). Auch Ammoniak und Anilin sind zur Einwirkung gebracht worden. Die Metallderivate des Äthers sind analog denen des Acetessigesters zusammengesetzt und gut charakterisiert[2]). Der Ersatz

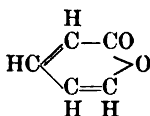
1) v. Pechmann, Liebig's Annalen der Chemie **261**, 151.
2) ibid. p. 173.

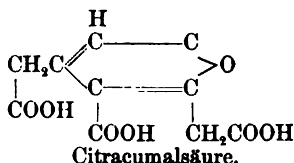
der Wasserstoffatome kann auf dem üblichen Wege vorgenommen werden und führt zu Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkyl-, bezw. Benzylderivaten.

Werden zwei Säurereste eingeführt, so entstehen Pyronderivate z. B. mit Benzoylchlorid:



Die Acetondicarbonsäure selbst geht in der Kälte, mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, in Citracumalsäure über, welche als ein Derivat des „Cumalons" gedeutet wird:


Cumalon


Citracumalsäure.

Nach dem Gesetz: „δ-Laktone, welche durch Wasseraufnahme in δ-Oxysäuren mit beweglichem Hydroxylwasserstoff übergehen, werden durch Ammoniak in Pyridinderivate verwandelt", gehen diese Cumalonkörper in Pyridin- bezw. Lutidincarbonsäure über[1]).

Salpetrige Säure giebt mit Acetondicarbonsäure Dinitrosoaceton, mit dem Ester nicht den erwarteten Dinitrosoacetondicarbonsäureäther, sondern, je nach der Methode der Nitrosierung, Körper mit einem Stickstoff- (Isoxazole) oder solche mit zwei Stickstoffatomen[2]).

Die Reduktion der Acetondicarbonsäure führt zu der β-Oxyglutarsäure[3]):



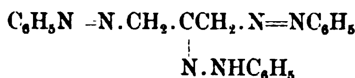
$$HOCO.CH_2CHOH.CH_2.COOH$$

Diazobenzol liefert in essigsaurer Lösung das Disbenzolazoaceton[4]):



$$C_6H_5N{=}N.CH_2.CO.CH_2N{=}NC_6H_5,$$

dessen Ketogruppe mit Phenylhydrazin zu der Verbindung:



reagiert.

1) ibid. p. 190.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 857.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3250.
4) ibid p. 3256.

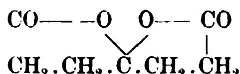
Ein Homologes der Acetondicarbonsäure ist die Acetondiessigsäure:



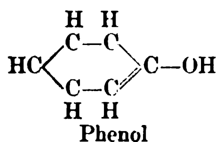
oder Hydrochelidonsäure [1]).

Letztere wurde aus dem Ester der ersteren durch Einwirkung von Natriumäthylat und Chloressigester und darauffolgende Verseifung gewonnen.

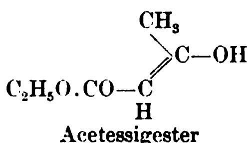
Die Kohlenstoffkette ist in der Hydrochelidonsäure dieselbe wie in der normalen Pimelinsäure. Während aber letztere weder durch Erhitzen, noch durch Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Phosphorpentachlorid in ein Anhydrid verwandelt werden kann, giebt die Hydrochelidonsäure mit größter Leichtigkeit Wasser ab. Das hierbei entstehende Produkt ist in die Klasse der von Fittig entdeckten „Oxetone" zu reihen und besitzt die Konstitution:



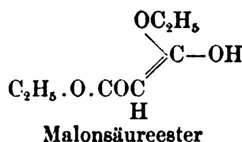
Eine besondere Art von Reaktionen der in diesem Kapitel aufgeführten Ester mit beweglichen Wasserstoffatomen sind die Additionserscheinungen mit Estern ungesättigter Verbindungen, die von Michael und neuerdings von Auwers zu Synthesen benützt worden sind. Ungesättigte Verbindungen zeigen bekanntlich auch die Fähigkeit, sich mit anderen Verbindungen additionsweise zu vereinigen. Um die offenbar durch analoge Verhältnisse bedingten Prozesse besser zu charakterisieren, wollen wir erst die von Königs studierten Reaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Phenolen besprechen. Die Phenole können insofern mit den zu den übrigen Additionen benützten Verbindungen (Acetessigester und Malonsäureester) verglichen werden, als eine gewisse Gruppe ihnen gemeinschaftlich ist:



Phenol



Acetessigester



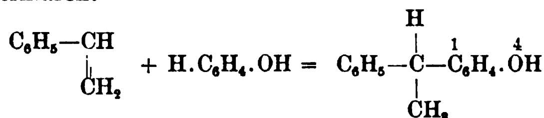
Malonsäureester

Erstere beiden Körper sind durch die gemeinschaftliche Eisenchloridreaktion ausgezeichnet, die beim Malonsäureester fehlt; auch in bezug auf andere Reagenzien zeigt der letztere ein abweichendes Verhalten.

Königs [2]) hat die gleichzeitig von Krämer und seinen Schülern studierte Umsetzung zwischen Styrol und Substitutionsprodukten des Benzols weiter aufgeklärt. Nach den Kraemer'schen Versuchen vereinigt sich das im Rohbenzol enthaltene Styrol bei Gegenwart

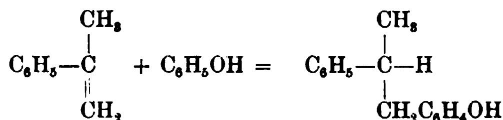
1) Volhard, Liebig's Ann. **267**, 48.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 179.

von konzentrierter Schwefelsäure leicht mit Xylol und anderen Homologen des Benzols, nicht aber mit diesem selbst[1]). Königs fand, daß unter dem Einfluß von Eisessigschwefelsäure Isoamylen und Phenol: p-Isamylphenol, Styrol und Phenol: Phenolbenzoläthan und Dihydronaphthalin und Phenol: Tetrahydronaphthalinphenol geben. Ferner vereinigt sich Isoamylen mit Thymol, Styrol mit den drei Kresolen und den beiden Naphtholen. Was die Konstitution der neuen Verbindungen betrifft, so ist die des Phenolbenzoläthans folgendermaßen zu erklären:



Dies ist nachgewiesen worden durch die Oxydation des Methyläthers der letzteren Verbindung zu p-Methoxybenzophenon.

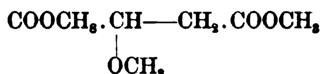
Bei der Reaktion der Kresole bleibt die in denselben enthaltene Methylgruppe ganz aus dem Spiele. Vom aromatischen Reste wird in allen Fällen vorwiegend der Parawasserstoff in Bewegung gesetzt. Es kann jedoch auch der Orthowasserstoff reagieren, wie Liebermann[2]) bei den Carbonsäuren des Styrols: der Zimmtsäure und Allozimmtsäure, gezeigt hat. Für die Homologen des Styrols läßt sich aus der „dynamischen Theorie“ voraussagen, daß die Reaktion folgenden Verlauf nehmen muß:



Die Additionsreaktionen zwischen den Estern ungesättigter Säuren und dem Acetessigester bezw. Malonsäureester finden bekanntlich nicht wie die eben geschilderten bei Anwesenheit von Säuren, sondern bei Anwesenheit von Natriumäthylat, bezw. durch die Natriumverbindungen des Acetessigesters und Malonsäureesters, statt. Natriumalkylat allein vermag sich, wie Purdie[3]) neuerdings mitgeteilt hat, an viele ungesättigte Säureester zu addieren. So war schon früher nachgewiesen worden, daß Fumar- und Maleïnsäureäther bei Gegenwart von Natriumalkylat die Elemente des Alkohols zu addieren vermögen. Es hat sich nun herausgestellt, daß Methylalkohol und Natriummethylat aus beiden Äthern in der Kälte denselben Methoxybernsteinsäureäther erzeugen:

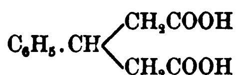
---

1) Krämer, Spilker und Eberhardt: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3169, 3269.
2) ibid. **24**, 2582.
3) Purdie und Marshall, Chem. News. **63**, 244.

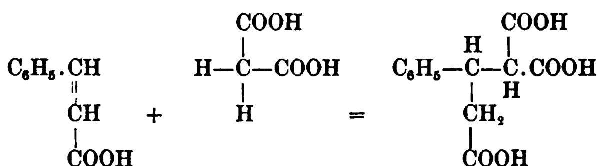


In der Hitze entsteht ein Kondensationsprodukt $C_{11}H_{12}O_7$, welches aus zwei Molekeln der eben formulierten Substanz durch Abspaltung von drei Molekeln Methylalkohol hervorgeht. Akrylsäureäther, Krotonsäureäther reagieren analog. Beim Methakrylsäureäther sind die reinen Produkte noch nicht erhalten worden. Keine Additionsprodukte konnten bei der Angelikasäure, Allylessigsäure, Zimmtsäure, o-Äthylcumarsäure und Phenylpropiolsäure erhalten werden.

Die Reaktion zwischen Zimmtsäureäther und Natriummalonsäureäther hatte früher[1]) zur Phenylglutarsäure geführt:

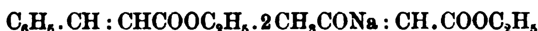


Die Addition war also folgendermaßen verlaufen:

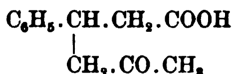


Gegen den Natracetessigester verhielt sich dagegen der Zimmtsäureäther anders[2]).

Zunächst entstand bei 10° das Additionsprodukt (auch bei Anwendung äquivalenter Verhältnisse):



Dieses Produkt gab beim Erhitzen mit Alkohol eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$. Unter den Reaktionsprodukten ist bis jetzt erst eines in bezug auf seine Konstitution klar gelegt, und zwar die Verbindung:



Danach ist also die Vereinigung des Zimmtsäureäthers mit dem Acetessigester an derselben Stelle erfolgt, wie bei dem Additionsvorgang mit Malonsäureester. **Michael** erklärt diesen Prozess durch den „positiv-negativen" Satz, nach welchem das Natriumatom in den

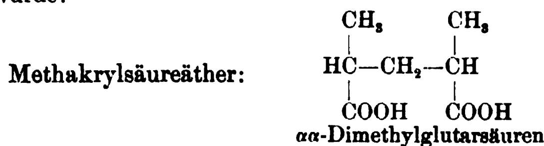
---

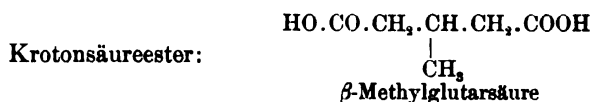
1) A. **Michael**, Journ. f. prakt. Chemie [2], 35, 349.
2) ibid. 43, 390.

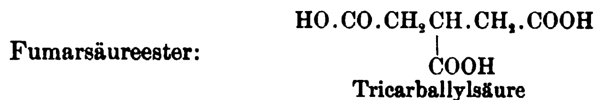
„negativeren" Rest CH.COOH geht, so daß für den Esterrest nur jene Anlagerungsstelle am „positiven" Rest übrig bleibt.

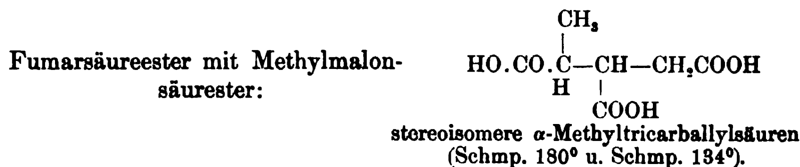
Die von Michael in Aussicht gestellte Synthese mehrbasischer Säuren auf Grund der von ihm durchgeführten Reaktion zwischen Fumarsäureäther und Natriummalonsäureester ist inzwischen von Auwers, Köbner und v. Meyenburg[1]) vorgenommen worden.

Benutzt wurde:









Fumarsäureester + Äthyl-, Popyl-, Isopropyl-, Malonsäureester: Alkyltricarballylsäuren

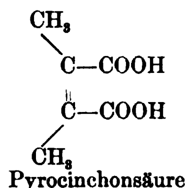




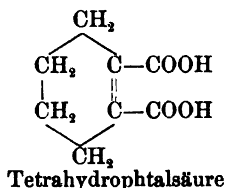
Der Verlauf der skizzierten Reaktionen scheint demnach überall derselbe zu sein, solange die ungesättigten Derivate noch mindestens ein Wasserstoffatom an dem doppeltverbundenen Kohlenstoffpaar besitzen. Der Verlauf muß aber ein ganz anderer werden, wenn dies nicht mehr der Fall ist, was sich z. B. beim Studium des Pyrocin-

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2887.

chonsäureäthers herausstellen wird. Nach den aus der „dynamischen Hypothese" abgeleiteten Grundsätzen dürfte hier keine Reaktion unter analogen Bedingungen eintreten, wegen der vermehrten Kollision von Methyl- und Carbonylgruppen. Ein Derivat der Pyrocinchonsäure, die Δ^1Tetrahydrophtalsäure v. Baeyer's:



Pyrocinchonsäure



Tetrahydrophtalsäure

giebt nun in der That mit Natriummalonsäureester kein Additionsprodukt, obwohl diese reduzierte Phtalsäure sich sonst ja wie ein ungesättigter Fettkörper verhält.

Unter den stickstoffhaltigen Verbindungen des Kohlenstoffs befindet sich eine höchst zahlreiche Klasse, welche eine ringförmige Struktur besitzt. Wenn man sich über dieselbe orientieren will, so wird in erster Linie die Nomenklatur dieser zum Teil recht kompliziert zusammengesetzten Körper klar zu stellen sein. Leider ist aber unsere moderne chemische Nomenklatur noch nicht durch „Entscheidungen eines obersten Gerichtshofes" festgelegt und es ist nach wie vor der Willkür oder dem guten Geschmack der einzelnen Forscher Gelegenheit geboten, mit Vorschlägen hervorzutreten. Was die Natur dieser Vorschläge betrifft, so ist im allgemeinen das löbliche Bestreben zu konstatieren, daß bei Neu- oder Umbenennungen nicht allein „pro domo" gearbeitet, d. h. das eigene Untersuchungsfeld berücksichtigt wird, sondern auch den Nachbarn und in gewissem Sinne der Zukunft Dienste geleistet werden. Letztere sind allerdings solange problematischer Natur, als sie keine Gegenliebe finden, und es wird wohl höchste Zeit, daß die Anfänge, die zur Aufstellung einer einheitlichen chemischen Nomenklatur gemacht sind, etwas greifbarere Gestalt annehmen. Die stickstoffhaltigen Körper aber, zu denen wir nunmehr übergehen wollen, sind allerdings so mannigfaltig geartet, daß eine besondere Erfindungsgabe dazu gehört, um unter Benützung der wenigen Stammworte, die uns der „Stickstoff (Azotique)", das „Ammoniak" und die „Nitrate" liefern, die Namen so zu konstruieren, daß man sich unter denselben nicht nur überhaupt etwas denken kann, sondern auch etwas, das uns einen Aufschluß über die Konstitution der benannten Körper bietet. Vorteilhaft erscheint es natürlich, wenn die zum Teil sehr bewährten Prinzipien der Kohlenwasserstoffbenennung auch in bezug

auf die Nomenklatur stickstoffhaltiger Körper beibehalten werden könnten.

Nun läßt sich allerdings der Kohlenstoff mit dem Stickstoff nicht direkt in Analogie setzen, weil die Zahl der angelagerten Radikale eine verschiedene ist:

	Methan	Methyl	Methin	Methenyl	Carbin
	CH_4	CH_3	CH_2	CH	C
?	Ammonium	Ammoniak	Amid(in)	Imid	?
NH_5	NH_4	NH_3	NH_2	NH	N

Mangels einer durchgreifenden Revision sollen wenigstens die Vorschläge hier gleich Erwähnung finden, welche im Laufe des Jahres von zwei Forschern gemacht worden sind, die zur Entdeckung neuer Stickstoffverbindungen so Rühmenswertes beigetragen haben.

Th. Curtius, dem wir das Hydrazin und den Stickstoffwasserstoff verdanken, schlägt folgendes vor [1]:

Die Bezeichnungen von organischen Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten, wird durch folgende Prinzipien geregelt:

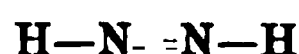
1) Zwei unter sich einfach gebundene Stickstoffatome, welche das vierwertige Radikal = (N—N) repräsentieren, bilden die „Azigruppe" (am Ende des Wortes „azin").

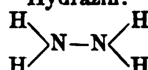
2) Zwei unter sich doppelt gebundene Stickstoffatome, das zweiwertige Radikal (N=N)= vorstellend, bilden die „Azogruppe" (am Ende des Wortes „azon").

3) Sobald eines dieser Radikale partiell oder ganz mit Wasserstoff gesättigt wird, tritt vor die Worte Azi- oder Azo- die Silbe „Hydr-".

Die sämtlichen überhaupt nur möglichen Körper mit zwei untereinander gebundenen Stickstoffatomen leiten sich ab vom

Hydrazon (Diimid): oder Hydrazin:





Die hieraus abgeleiteten Beispiele sind ohne weiteres verständlich. Bedenklich ist nur der Gleichlaut von „Azi" mit „Aci". Ferner die Bezeichnung für Amidogylcocoll:

Glycocoll Amidoglycocoll = „Methylhydrazincarbonsäure"















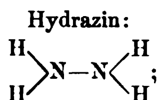


---

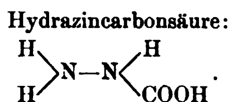
1) Journ. f. prakt. Chemie 44, 96.

Unter dem letzteren Namen würde man wohl etwas anderes erwarten:

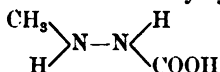
Hydrazin:



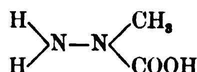
Hydrazincarbonsäure:



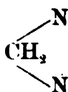
Methylhydrazincarbonsäuren:



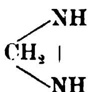
und



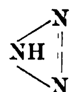
Die dreigliedrigen Ringe werden folgendermaßen bezeichnet:



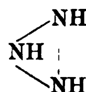
Azomethylen



Hydrazimethylen

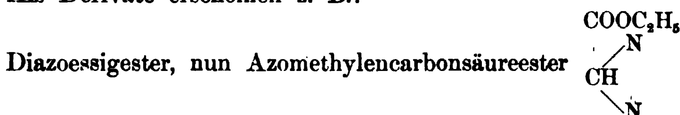


Azoimid

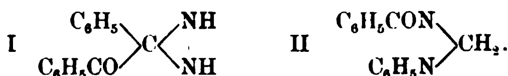


Hydraziimid

Als Derivate erscheinen z. B.:

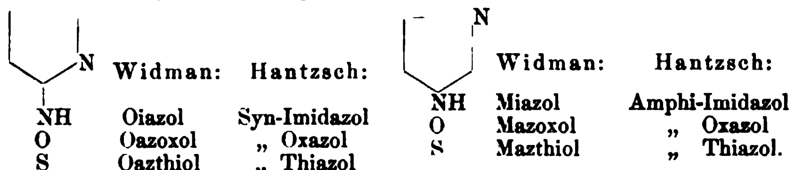


Beim Hydrazimethylen müßte aber noch genauer bezeichnet werden, wo die Substitution stattgefunden hat. Curtius bezeichnet mit Benzoylphenylhydracimethylen den Körper I, während man den Körper II ebenfalls damit bezeichnen kann:



Hantzsch[1]) hat sich, wie in dem Kapitel über die Stereoisomerie mitgeteilt ist, der Präfixe: „Syn", „Anti" und „Amphi" bedient, um die gegenseitige Stellung der Hydroxyle in den Oximen zu bezeichnen. Er glaubt nun die Präfixe auch für die Bezeichnung von Stickstoffkohlenstoffringen an Stelle der wenig eingebürgerten Widman'schen Benennungen (Oi-, Mi-, Pi- etc.) vorschlagen zu sollen. Daraus würden sich folgende Vergleiche ergeben:

I. Fünfgliedrige Ringe:

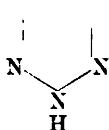


	Widman:	Hantzsch:
NH	Oiazol	Syn-Imidazol
O	Oazoxol	„ Oxazol
S	Oazthiol	„ Thiazol

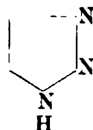
	Widman:	Hantzsch:
NH	Miazol	Amphi-Imidazol
O	Mazoxol	„ Oxazol
S	Mazthiol	„ Thiazol.

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3487.

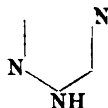
Triazole Widmann's nach Hantzsch:



Synazimidazol

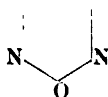


Synimidodiazol



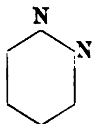
Amphiimidodiazol

Ferner für „Furazan":

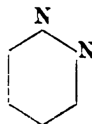


Synazoxazol

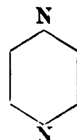
II. Sechsgliedrige Ringe:



Syndiazin



Amphidiazin



Antidiazin

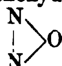
Ehe wir zur Besprechung der stickstoffhaltigen Ringe, die im verflossenen Jahre die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt haben, übergehen, wollen wir uns daran erinnern, welchen hohen allgemeinen Wert das Studium derartiger Komplexe hat. „Comparando discimus" könnte man als Motto der modernen Forschung auf dem Gebiet der organischen Chemie hinstellen. In der That haben sich manche Aufschlüsse über die Eigenschaften der Elementaratome gerade aus den komplizierteren Verbindungen ableiten lassen. So betreibt man mit Vorliebe den Vergleich von solchen Atomen oder Komplexen, die sich gegenseitig in Verbindungen vertreten können, ohne daß der Charakter der Verbindungen durch diese Substitutionen wesentlich geändert wird. Wenn man das Recht zugesteht, aus dem analogen Verhalten von Verbindungen auf einen analogen Bau ihrer Molekeln zu schließen, so kann man auch auf analoge Eigenschaften der die Molekel konstituierenden Atome weiter schließen. Hat man doch aus dem merkwürdigen Verhältnis des Thiophens zum Benzol Spekulationen abgeleitet über die Größenverhältnisse der Gruppe CH:CH bezw. des Schwefels. Was nun den Stickstoff betrifft, so kann er, da er in den Ringen dreiwertig aufzutreten scheint, einerseits mit dem Sauerstoff, andererseits mit dem Kohlenstoff verglichen werden: der Sauerstoff ist zwei-, der Kohlenstoff vierwertig, der Stickstoff mit seiner Trivalenz steht dazwischen. Der gemeinschaftliche Nenner wäre sechs.

Kommt ein Sauerstoffatom mit einem Kohlenstoffatom in einer Verbindung allein vor, so ist die Zahl der überhaupt disponiblen Valenzen $2 + 4 = 6$; treten zwei Stickstoffatome ohne andere Elemente zusammen, so ist die Zahl der überhaupt in betracht kommenden Valenzen 2×3 gleichfalls $= 6$. Danach sollte der Atmosphärstickstoff mit dem Kohlenoxyd eine gewisse Ähnlichkeit zeigen. Dies ist in der That der Fall. Es kommt hier, wie Mendelejeff[1]) hervorhebt, noch dazu, daß die Molekulargröße beider Verbindungen dieselbe ist: 28.

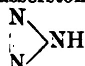
CO	N_2
Farblos, geruchlos;	Farblos, geruchlos;
Siedetemperatur (absol.) — 140°	Siedetemperatur (absol.) — 146°
Erstarrt bei — 200°	Erstarrt bei — 202°
Siedet bei — 190°	Siedet bei — 203°
Wasser bei 0° löst 0,02035	Wasser bei 0° löst 0,03287
Alkohol „ „ „ 0,1263	Alkohol „ „ „ 0,2044

Fürwahr eine sehr bemerkenswerte Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften. Vergleichen wir den Stickstoff mit dem Sauerstoff, so muß ersterer bivalent auftreten, wie dies zum Beispiel der Fall ist in der Imidgruppe NH. Es scheint nun, daß diese Gruppe (Mol.-Gew. 15) mit dem Sauerstoff (Atg. 16) in bezug auf den Bau von ringförmigen Verbindungen in gewissem Sinne konkurrieren kann, wie die beiden Bilder ersichtlich machen:

Stickoxydul



Stickstoffwasserstoff (Azimid)



Hier tritt uns also im dreigliedrigen Ring dasselbe Verhältnis entgegen, welches man schon so häufig bei fünf- und sechsgliedrigen Ringen beobachtet hat. Bei letzteren kann aber das Atom =N— auch den Komplex =CH— ersetzen, wie z. B. aus dem Vergleich des Pyridins mit dem Benzol, des Chinolins mit dem Naphtalin genügsam bekannt ist.

Die Besprechung der Stickstoffwassersäure und ihrer Salze rechne ich zu den Aufgaben des Herrn Kollegen von der anorganischen Chemie. Die Darstellung aber des Azimids und seiner Derivate mit organischen Resten soll uns hier etwas näher beschäftigen.

Nachdem durch die Untersuchungen von Curtius nachgewiesen war, daß das Diazobenzolimid: $C_6H_5N\langle{}^{N}_{N}$ als der Phenylester der Stickstoffwasserstoffsäure zu betrachten sei, stellten Nölting und

1) Grundlagen der Chemie 1891, p. 432.

Grandmougin[1]) Versuche an, den Ester durch Verseifung in Phenol und Stickstoffwasserstoff zu zerlegen:

$$C_6H_5N\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix} + HOH = C_6H_5OH + HN\begin{matrix}\diagup N \\ \\ \diagdown N\end{matrix}$$

Von der Überlegung ausgehend, daß die Lostrennung von Substituenten des Benzols bei den Derivaten mit negativen Gruppen leichter erfolgt als bei den Körpern mit C_6H_5, C_6H_4, nahmen sie die Verseifung mit dem aus Dinitroanilin ($\overset{1}{NH_2}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NO_2}$) gewinnbaren Azimid vor und erhielten in der That in anscheinend glatter Reaktion das Binitrophenol und das Azoimid.

Bei dieser Gelegenheit soll noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß, statt des seither meist verwendeten Ammoniaks, zur Überführung von Diazobenzolperbromid in Phenylazoimid nach Oddo[2]) mit beinahe theoretischer Ausbeute auch Phenylhydrazin verwendet werden kann:

$$\begin{matrix}C_6H_5N-N-Br \\ \quad | \quad\; | \\ \quad Br \;\; Br\end{matrix} + 2C_6H_5\underset{H}{N}-NH_2 = C_6H_5N\begin{matrix}\diagup N \\ | \\ \diagdown N\end{matrix} + C_6H_5N_3H_3.HBr + C_6H_4{<}\begin{matrix}Br \\ NH_2.HBr\end{matrix}$$

Das so gewonnene Diazobenzolimid siedet bei sehr geringem Druck bei 157,8—158°.

Curtius[3]) hat, da die Experimente mit der freien Stickstoffwasserstoffsäure so bedenkliche Gefahren einschließen, sich bemüht, die Salze so darzustellen, daß dabei die Säure selbst umgangen werden konnte. Er erreichte dies auf folgenden Wegen:

Stickstoffalkalimetalle entstehen:

1) Aus den Nitrosohydrazinen resp. den aus diesen durch Wasserabspaltung spontan hervorgehenden Azimiden durch Einwirkung von Alkalien in alkoholischer Lösung;
2) Aus einer neuen Klasse von organischen Verbindungen, welche drei Stickstoffatome als offene unverzweigte Kette enthalten und als Derivate des dem Kohlenwasserstoff Propylen $CH_3—CH=CH_2$ entsprechenden Stickstoffwasserstoffs $NH_2—N \quad NH$ zu betrachten sind.

Die unter 1) angegebene Reaktion wird z. B. zur Gewinnung des Stickstoffnatriums in folgender Weise durchgeführt:

---

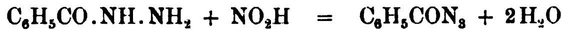
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 2546.
2) Gaz. chim. **20**, 798.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3341.

I. Benzoësäureester + Hydrazinhydrat = Benzoylhydrazin (fast quantitativ)



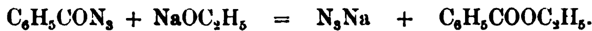
$$C_6H_5CO_2R + N_2H_4, H_2O = C_6H_5.CO.NHNH_2 + ROH + H_2O$$

II. Benzoylhydrazin + $NaNO_2$ + Eisessig = Benzoylazoimid (in berechneter Menge)



$$C_6H_5CO.NH.NH_2 + NO_2H = C_6H_5CON_3 + 2H_2O$$

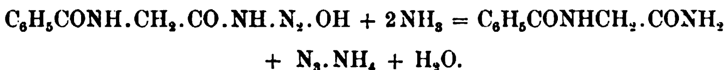
III. Benzoylazoimid + Na + C_2H_6O = Stickstoffnatrium + Benzoësäureester



$$C_6H_5CON_3 + NaOC_2H_5 = N_3Na + C_6H_5COOC_2H_5.$$

Das durch Auskrystallisieren aus der erkalteten Lösung bezw. durch Fällen mit Äther gewonnene Stickstoffnatrium ist rein.

Das früher unter dem Namen Nitrosohippurylhydrazin[1]) beschriebene Produkt hat sich als eine Diazoverbindung entpuppt, welche durch Ammoniak in Hippuramid und Stickstoffammonium quantitativ gespalten werden kann:



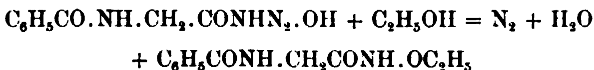
$$C_6H_5CONH.CH_2.CO.NH.N_2.OH + 2NH_3 = C_6H_5CONHCH_2.CONH_2 + N_3.NH_4 + H_2O.$$

Das eben erwähnte Diazohippuramid ist eine der reaktionsfähigsten Substanzen. Die Reaktionen sind vorläufig in zwei Klassen unterzubringen:

1) Entweder tritt Stickstoffwasserstoff aus (durch Alkalien Ammoniak [s. o.], Anilin, Toluylendiamin, Diamid, Phenylhydrazin) oder:
2) es entweicht Stickstoff (Einwirkung von Wasser, Alkohol, Halogenalkylen, Aldehyden, Halogenen, Acidylhydrazinen).

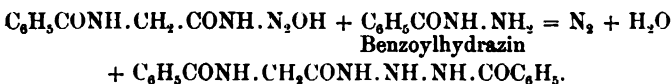
Als Beispiel der ersten Reaktion kann die oben stehende Gleichung gelten: es werden danach also Derivate des Hippuryls erhalten $C_6H_5.CONH.CH_2.COX$.

Im zweiten Falle entstehen Körper, welche sich vom Hippuramid durch Ersatz eines Wasserstoffes der Amidogruppe ableiten:



$$C_6H_5CO.NH.CH_2.CONHN_2.OH + C_2H_5OH = N_2 + H_2O + C_6H_5CONH.CH_2CONH.OC_2H_5$$

oder

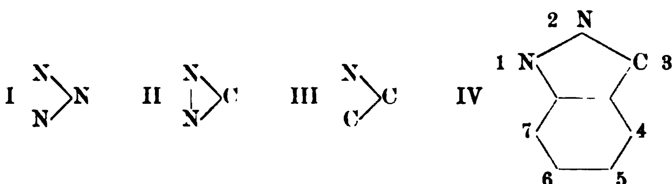


$$C_6H_5CONH.CH_2.CONH.N_2OH + \underset{\text{Benzoylhydrazin}}{C_6H_5CONH.NH_2} = N_2 + H_2O + C_6H_5CONH.CH_2CONH.NH.NH.COC_6H_5.$$

Aus letzteren Körpern hofft Curtius den Stickstoffwasserstoff N_3H_5 darstellen zu können.

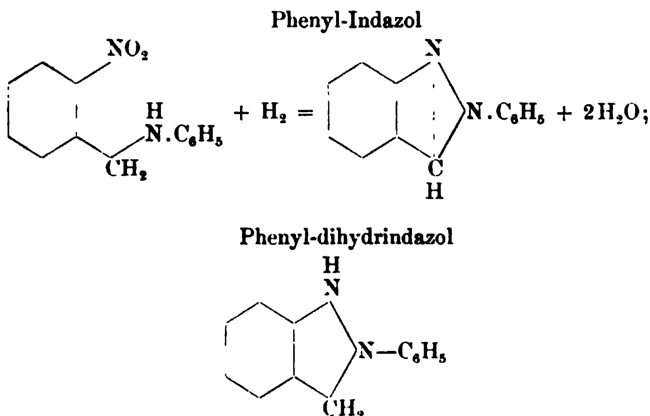
3) ibid. **23**, 2023.

Das Azoimid ist als ein dreigliedriger Ring zu betrachten. In seiner leichten Zersetzbarkeit erinnert es an die dreigliedrigen Kohlenstoffringe, die sich bekanntlich leicht spalten, was von v. Baeyer auf die Spannungsverhältnisse zurückgeführt wird. Es ist nun von Interesse, zuzusehen, wie sich dreigliedrige Ringe verhalten, die sowohl Kohlenstoff als Stickstoff im Ringe aufweisen:



Zu den Körpern, die dem Typus II entsprechen, gehört das „Indazol“, von dem schon eine Reihe von Derivaten bekannt ist, die nach Paal[1]) durch die für das Schema IV aufgeschriebenen Ziffern unterschieden werden können.

Das 2. Phenylindazol wurde bei der Reduktion von o-Nitrobenzylanilin mit Zinn und Salzsäure erhalten:



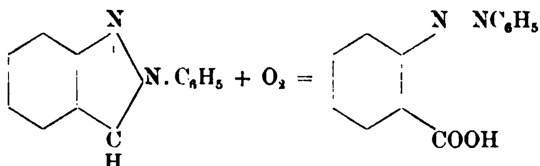
Salpetrige Säure, Essigsäureanhydrid verändern den Körper nicht, Jodmethyl addiert sich einmal, Natrium in alkoholischer Lösung addiert zwei Wasserstoffatome: „Phenyldihydrindazol“. Aus letzterem regeneriert Eisenchlorid die ursprüngliche Base.

Im Phenylradikal substituierte Indazole können aus den substituierten o-Nitrobenzylanilinen $NO_2.C_6H_4X$ erhalten werden.

Wird das Phenylindazol mit Chromsäure oxydiert, so erleidet der

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 961.

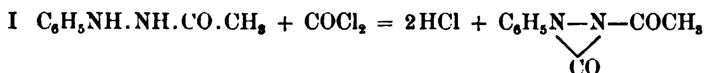
Ring eine Sprengung in dem Sinne, dass Azobenzol-o-carbonsäure entsteht:[1])

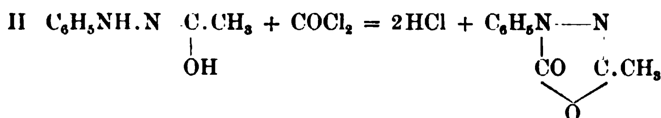


Die Schließung eines derartigen dreigliedrigen Ringes scheint aber nicht unter allen Bedingungen gleich leicht zu erfolgen. So hatten ursprünglich M. **Freund** und B. **Goldsmith**[2]) geglaubt, aus den Säure- und Harnstoffderivaten des Phenylhydrazins durch Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen zu Derivaten des „Carbizins"

HN—NH
CO

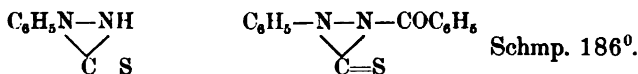
gelangt zu sein; es hat sich aber später herausgestellt, daß die Reaktion nicht im Sinne der Gleichung I, sondern nach dem Bilde II verlaufen war:





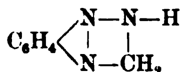
d. h. es entstand ein Derivat des „Biazolons".

Dagegen sind Derivate des dreigliedrigen Ringes bekannt, in welchen der Kohlenstoff mit Schwefel verbunden ist. E. **Fischer** hat schon früher derartige Produkte aus dem Phenylsulfosemicarbazid erhalten (Sulfocarbizine):



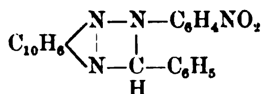
Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Benzoylphenylhydrazin entsteht nach **Freund** und **Goldsmith** ein isomeres Carbizin (Schmp. 110°), dem dieselbe Formel beigelegt wurde. Auch in der Naphthylreihe wurde diese Isomerie bestätigt gefunden. Die Isomerie erklärt sich nunmehr[3]) daraus, daß die letzteren Körper Derivate des Thiobiazolons sind.

Ein viergliedriger Ring ist in den „Triazinen" vorhanden:



1) ibid. p. 3059. 2) ibid. **21**, 2456. 3) ibid. **24**, 4189.

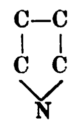
Substituierte Triazine entstehen aus o-Amidoazoverbindungen bei Einwirkung von Aldehyden. Derivate bilden sich aus den Substitutionsproducten der beiden Ingredienzien, z. B. liefert: o-Nitrobenzolazo-β-naphthylamin mit Benzaldehyd die Verbindung:



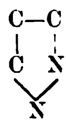
die als az. o. Nitrophenyl-ald-phenylnaphthotriazin bezeichnet wird.[1])

Von fünfgliedrigen Ringen sind die folgenden im letzten Jahre mehrfach berücksichtigt worden:

I. nur Stickstoff und Kohlenstoff enthaltende Skelette:



Pyrrol



Pyrazol

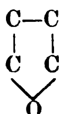


Osotriazol

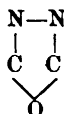


Tetrazol

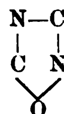
II. mit Sauerstoff als ringschließendem Glied:



Furfuran

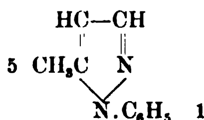


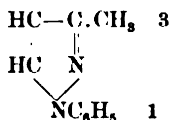
Biazolon (s. o.)



Furazan

Die Pyrazole entstehen bekanntlich aus 1—3 Diketonen, Ketonaldehyden und Ketonoxaläthern durch Einwirkung von Phenylhydrazin. Das Methylphenylpyrazol kann sowohl aus Acetessigaldehyd, als Acetonoxalsäure gewonnen werden. In beiden Fällen ist die Bildung von Isomeren möglich:

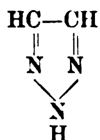




Beide sind von Knorr beschrieben. Claisen und Roosen haben nun durch Vergleich festgestellt, daß aus Acetessigaldehyd ein Gemenge von 1-Phenyl-3-methylpyrazol und 1-Phenyl-5-methylpyrazol entsteht, während Acetonoxalsäureester nur die 1.—5. Verbindung liefert.[2])

Über die Osotriazole hat v. Pechmann[3]) eine größere Untersuchungsreihe veröffentlicht.

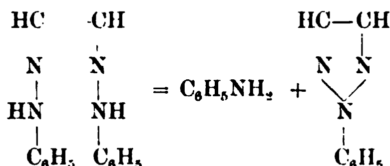
1) Maldola u. Forster, Jour. of the chem. soc. **59**, 678.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 171.
3) Liebig's Annalen der Chemie **262**, 265 ff.



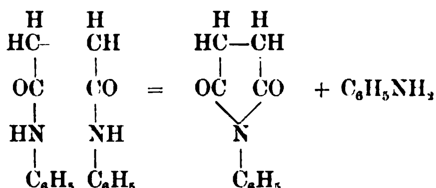
Die Derivate, in welchen der Imidwasserstoff ersetzt ist, werden durch den Buchstaben *n* bezeichnet.

Von Synthesen dieser Gruppe sind folgende zu erwähnen:

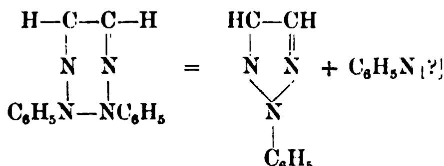
1) Phenylosazone verlieren Anilin:



(Vergl. Bernsteinsäureanilid und Bernsteinsäureanil):

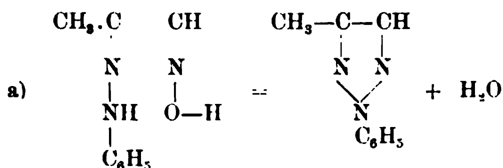


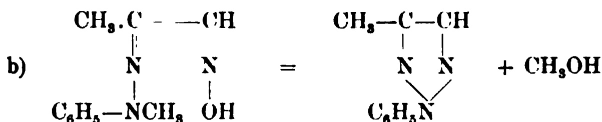
2) Osotetrazone beim Kochen mit Säuren:



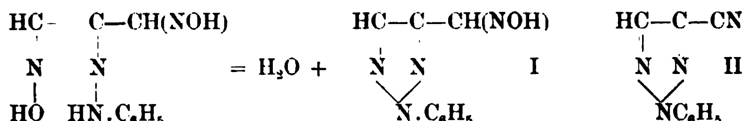
Der sechsgliedrige Ring geht in den fünfgliedrigen über.

3) Hydrazoxime mit PCl_5, Essigsäureanhydrid, Kochen mit Wasser u. s. w.:





Sauerstoffhaltige Derivate werden erhalten aus dem Phenylhydrazon des Dinitrosoacetons. Letzteres wird in sein Monoacetylprodukt übergeführt und entweder mit sehr verdünnter Sodalösung gekocht:

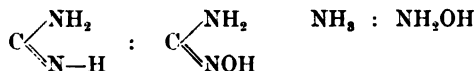


oder mit Essigsäureanhydrid behandelt: dabei entsteht das Nitril II.

Das freie Osotriazol ist eine schwache Säure. Ihre n-Substitute haben sehr schwachbasische Eigenschaften. Sie lassen sich nitrieren, amidieren, sulfurieren; die fetten Seitenketten lassen sich durch Oxydation in Carboxyl verwandeln. Spaltung des Triazolringes tritt nur ein bei der Destillation der n-Phenyltriazolcarbonsäure mit Natronkalk, oder beim Kochen der Säure mit Natriumamalgam.

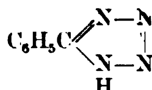
Über Derivate des Tetrazolringes liegen zahlreiche Untersuchungen von Lossen[1]) und seinen Schülern vor.

Ausgangsmaterialien waren die Amidine, welche sich zu den Amidoximen verhalten wie das Ammoniak zum Hydroxylamin:



Von den Amidinen reagiert das Benzenylamidin beispielsweise gegen salpetrige Säure in zweifacher Richtung: in neutraler Lösung bildet sich ein beständiges salpetersaures Salz, in freier salpetrige Säure enthaltenden Lösung dagegen entsteht: Benzenyldioxytetrazotsäure. Andere Amidine, deren Wasserstoff in der Gruppe $C(NH)(NH_2)$ nicht durch Alkyle ersetzt ist, geben entsprechend zusammengesetzte Säuren. Aus den Säuren XCN_4O_2H entstehen durch Natriumamalgam unter Verlust von einem oder zwei Sauerstoffatomen zwei neue Klassen von Säuren: XCN_4OH und XCN_4H. Zu den letzteren gehört

I. die starke einbasische Benzenyltetrazotsäure:



nicht unzersetzt flüchtig, aber ungefährlich.

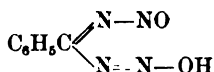
II. Die Säure XCN_4OH zersetzt sich im wasserfreien Zustand leicht, in Verbindung mit einer Molekel Wasser ist sie beständig (Benzenyloxytetrazotsäure).

III. Die Säure $C_7H_6N_4O_2$ (Benzenyldioxytetrazotsäure) zerfällt sehr leicht. Die Salze sind in Lösung beständige, im trocknen Zustand äußerst explosive Körper.

Nach der Raoult'schen Methode ergab sich das Molekular-

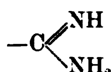
1) Liebig's Annalen der Chemie **263**, 81 ff. ibid. **265**, 129 ff.

gewicht als das einfache für die Klasse I und II. Die Dioxysäure soll durch die Formel



ausgedrückt werden.

Die Beziehungen dieser Körper zu den Amidinen sind bis jetzt insoweit aufgeklärt, als das nähere Studium ergeben hat, daß in der That nur Amidine mit der Gruppe

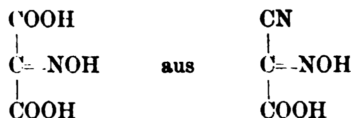


Dioxytetrazotsäuren liefern.

Während es bis vor einiger Zeit als Regel galt, daß Verbindungen, die die Gruppe NH_2 enthalten, bei der Einwirkung von salpetriger Säure — eventuell durch Diazoverbindungen hindurch — diese Gruppe gegen OH vertauschen, hat Curtius[1]) gezeigt, daß auch NH_2-haltige Verbindungen salpetrigsaure Salze geben, wenn bei gänzlichem Ausschluß von Wasser gearbeitet wird. Ferner hatten Bamberger und Lodter[2]) das Nitrit des Naphthobenzylamins dargestellt, und Bamberger[3]) hatte weiter gefunden, daß die Fähigkeit beständige Nitrite zu bilden, allgemein alicyklisch hydrierten Basen zukommt.

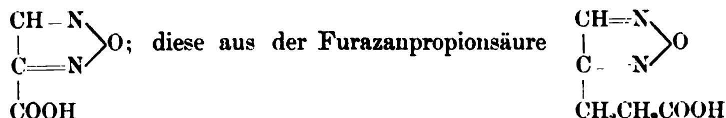
Dieselbe Fähigkeit haben nun nach Lossen's neueren Untersuchungen auch die nicht substituierten Amidine. Bei dieser Reaktion findet auch kein Austausch des Wasserstoffs der NH-Gruppe gegen OH statt, trotzdem die Amidine starke Basen sind. Die genannte Fähigkeit sich mit salpetriger Säure zu Salzen zu verbinden, haben auch die äthylierten Amidine; durch Ersatz des Wasserstoffs durch Phenyl wird dagegen mit der Abschwächung des basischen Charakters auch die Beständigkeit der Nitrite vermindert oder aufgehoben.

Von den Furazanderivaten soll hier zunächst die Spaltung der Carbonsäure erwähnt werden, die zur Nitrosomalonsäure geführt hat[4]):



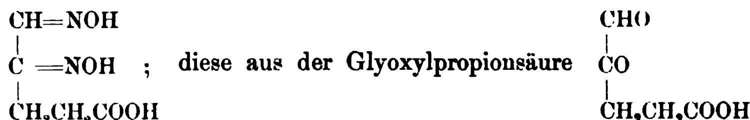
durch Verseifung; diese Cyannitrosoessigsäure entstand aus der Furazancarbonsäure durch Alkali:

1) Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 399.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **21**, 257.
3) ibid. **21**, 848.
4) Wolff und Gans, Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1165.

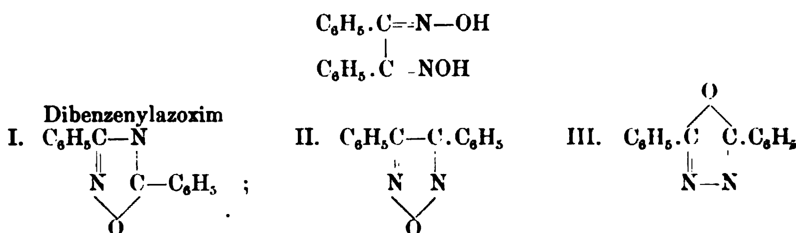


durch Permanganat.

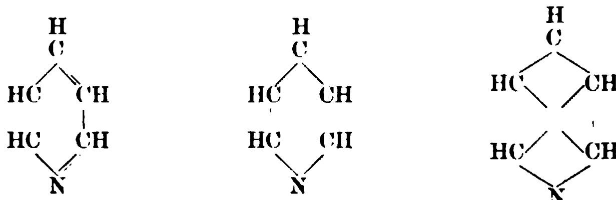
Letztere bildet sich aus der γ-δ-Diisonitrosovaleriansäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure:



Diese letztere endlich ist bei der Behandlung von Dibromlävulinsäure mit Wasser entstanden. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch aus anderen Dioximen unter Umständen Furazanverbindungen entstehen. So liefert Benzildioxim[1]):



Unter den sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Ringen hat von jeher das Pyridin in hohem Grade das Interesse der Chemiker gefesselt. Die Konstitution dieses Analogons des Benzols ist ebenso wie die des Benzols selbst noch immer nicht definitiv festgestellt und wird es wohl auch erst werden, wenn die räumlichen Verhältnisse durch experimentelle Studien besser präzisiert sind. Die Reaktionen und Bildungsweisen des Pyridins können durch die drei Formeln:

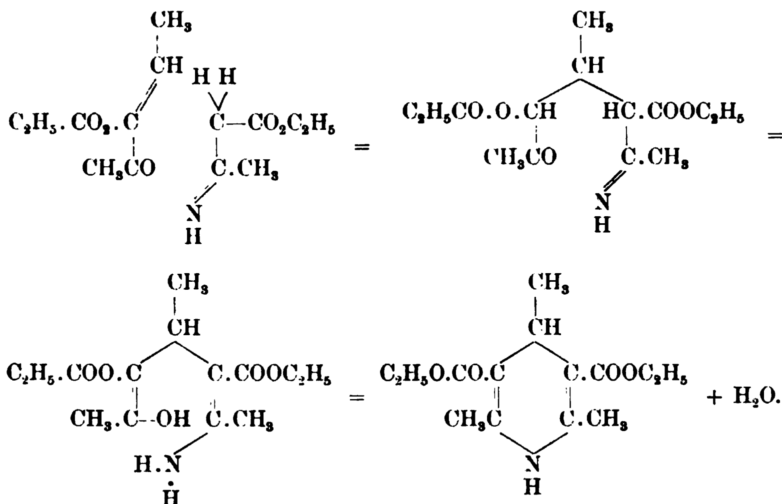


erklärt werden. Unter den Bildungsweisen von Pyridinderivaten haben diejenigen aus Acetessigester neuerdings eine auf Experimente

1) Dodge, Liebig's Annalen der Chemie **264**, 178.

gestützte bessere Deutung erhalten, die wir hier in Kürze besprechen wollen.

C. Beyer definierte den Mechanismus des Prozesses dahin, daß bei der Reaktion von Aldehyd und Ammoniak auf Acetessigester zunächst entsteht Äthylidenacetessigester und Paramidoacetessigester, die sich dann erst zu Dihydrocollidincarbonsäureester vereinigen. Er fand nun in der That, daß letztere Substanz mit 81 % der berechneten Ausbeute erhalten wird, wenn man die genannten beiden Anfangsprodukte aufeinander reagieren läßt:



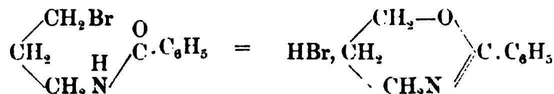
Die Reaktion ist allgemein verwendbar auch für die Ammoniakderivate des Benzoyl- und Acetylacetons [1]).

Es wurde früher von Gabriel [2]) mitgeteilt, daß das Benzoylprodukt des Bromamidoäthans in einen fünfgliedrigen stickstoffsauerstoffhaltigen Ring übergeht. Von Interesse mußte es danach erscheinen, inwiefern die Verlängerung der fetten Kette die Ringschließung beeinflußt. Aus diesem Grunde haben Gabriel und Elfeld [3]) das γ-Brompropylamin zu ähnlichen Synthesen zu verwenden gesucht und dabei in der That einen sechsgliedrigen Ring zu stande gebracht. Dieser Ring wird als „Pentoxazolin" bezeichnet zum Unterschied von den erwähnten fünfgliedrigen „Oxazolinen":

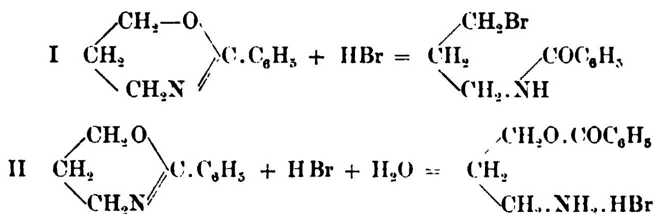


1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 1662.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **22**, 2220; **23**, 2493; **24**, 3213.

So wie das Bromäthylamin, wurde auch das erforderliche Brompropylamin durch Zerlegung des Phalimidproduktes gewonnen. Die Ringschließung entspricht der Gleichung:



Die Pentoxazoline verhalten sich den Oxazolinen selbst in bezug auf die Spaltung des Ringes insofern analog, als beim Eindampfen der Salze mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure eine Sprengung in Bromäthylbenzamid bezw. γ - Brompropylbenzamid zurück erfolgt (I). Ist dagegen nur die äquimolekulare Menge von Bromwasserstoff vorhanden, so führt die Spaltung zu dem bromwasserstoffsauren γ-Amidopropylbenzoat (II):



Wir hätten nun noch zu den sechsgliedrigen Ringen überzugehen, welche zwei Stickstoffatome enthalten. Unter diesen hat namentlich das ja nunmehr auch dem Medizinalschatz einverleibte Piperazin durch seine Beziehungen zum Spermin ein großes Interesse erregt. Da zur Zeit aber noch — wie ich indiskret verraten kann — auf dem Gebiet der Piperazinsynthesen eifrig gearbeitet wird, so möchte ich die Besprechung dieses Kapitels auf das nächste Jahr verschieben, was umsomehr gerechtfertigt erscheint, als ich ja auch mit dem Raum, der der organischen Chemie in diesem Buche zugewiesen ist, zu Ende bin. Dem freundlichen Leser aber, der mir bisher gefolgt ist und vielleicht doch einigen Nutzen aus den obigen Betrachtungen gezogen hat, rufe ich zum Schlusse zu: Auf Wiedersehen übers Jahr!

Physiologische Chemie.

Von

F. Röhmann.

Die tierischen und pflanzlichen Zellen bestehen im allgemeinen aus zwei Teilen, dem Protoplasma und dem Zellkern. Die wesentlichen Bestandteile des ersteren sind die Eiweißkörper (im engeren Sinne), die des letzteren die Nucleoalbumine. Daneben finden sich in allen Zellen noch Lecithin und Cholestearin, sowie anorganische Stoffe, in vielen Zellen außer diesen Substanzen noch Fett, in anderen Mucin, Glycogen, gewisse Farbstoffe, im Knorpelgewebe „Chondrin“ u. a. m.

Im folgenden seien von den im letzten Jahre erschienenen Arbeiten physiologisch-chemischen Inhaltes in erster Reihe diejenigen zusammengestellt, welche sich auf diese Bestandteile der Zelle und ihre Zersetzungsprodukte beziehen.

Eine wesentliche Eigenschaft der Eiweißkörper ist ihre Fällbarkeit durch Alkohol. Lauder Brunton[1]) vergleicht die Wirkung der verschiedenen Alkohole, er findet, daß die höheren Alkohole die Fähigkeit Eiweiß zu fällen und zu koagulieren in geringerem Maße besitzen als der Äthylalkohol. Nur der Allylalkohol ist ein kräftiges Koagulationsmittel für Eieralbumin und der einzige Alkohol, welcher in der betreffenden Versuchsanordnung Albumosen fällt.

Eine nähere Beziehung zu physiologischen Vorgängen haben die Untersuchungen von Sidney Ringer[2]). Er studiert den Einfluß, welchen Kalksalze auf die Gerinnung von Eiweißkörpern, beson-

1) The Journ. of physiol. **12**, (1891) 1.
2) ebenda 378.

ders von Caseïn durch Hitze haben, um hierdurch den Vorgängen, welche sich bei der Gerinnung des Blutes und der Koagulation der Milch durch Lab abspielen, näher zu kommen. Daß eine derartige Beziehung besteht, ist für die Labgerinnung schon vor längerer Zeit durch Hammarsten, für die Blutgerinnung durch Arthus und Paget[1]) festgestellt worden. Genauer verfolgt wird dieselbe bei der Labgerinnung durch Courant[2]). Nach ihm verhält sich das Kaseïn wie eine schwache Säure. Es bildet mit einer bestimmten Menge der Alkalien und Erdalkalien Verbindungen, welche für Phenolphthalein neutral und für Lakmoid alkalisch reagieren. Die Gerinnung durch Lab tritt in Kaseïnlösungen nur ein, wenn sie neben einem in Wasser löslichen Erdalkalisalz eine für Phenolphthalein sauer (für Lakmoid alkalisch) reagierende Verbindung des Kaseïns mit den Alkalien oder Erdalkalien enthalten. Diese Verbindungen des Kaseïns und die neben ihm vorhandenen Phosphate bedingen die amphotere Reaktion der Milch. Die verschiedenen Mengen von Kaseïn und Phosphorsäure einerseits, von Alkalien und Erdalkalien andererseits, sind die Ursache für die verschiedene Reaktion der Kuh- und Frauenmilch.

Den Chemiker wird es besonders interessieren, daß es Hofmeister durch ein verhältnismäßig einfaches Verfahren gelungen ist, eine krystallinische Verbindung aus Eiereiweiß und schwefelsaurem Ammoniak herzustellen. Seine Angaben werden von S. Gabriel[3]) bestätigt. Er schlägt das Eiweiß zu Schaum und versetzt die klare Flüssigkeit, welche sich nach 24 Stunden am Boden des Gefäßes angesammelt hat, mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten neutralen Ammoniumsulfatlösung. Nach einigen Tagen hat sich ein aus Kugeln oder Kugelaggregaten (Globulithen) bestehender Niederschlag abgeschieden. Gabriel löst denselben in einer mäßigen Menge destillierten Wassers und fügt soviel einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzu, daß eine bleibende Trübung entsteht, welche mit einem oder einigen Tropfen Wasser zum Verschwinden gebracht wird. Die Krystallbildung erfolgt beim langsamen Verdunsten bei Zimmertemperatur oder beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator sehr leicht. Zuerst scheiden sich Globulithe aus, die sich von selbst bei Ausschluß der Verdunstung allmählich in Sphärolithe und Nadeln umwandeln. 100 Teile eines fast ausschließlich aus Nadeln bestehenden Präparates enthielten 80.86 Teile Eieralbumin, 15.56 Teile schwefelsaures Ammoniak, 3.39 Teile Wasser, 0.19 Teile Asche. Der Stickstoff des reinen Albumins, frei von Wasser, Asche und schwefelsaurem Ammoniak gedacht, berechnet sich zu nur 14.96 %.

1) Arch. de physiol. **22** [5.$_2$] (1890), 331.
2) Pflüg. Arch. **50** (1890), 109.
3) Z. f. physiol. Chemie 15 (1891), 456.

Diese krystallisierende Doppelverbindung von Eiweiß und schwefelsaurem Ammoniak könnte vielleicht als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen über die Natur der Eiweißkörper von Bedeutung werden. Als ein anderes für diesen Zweck wichtiges Material kann man das Harnack'sche aschenfreie Albumin betrachten. Mit diesem beschäftigte sich unter der Leitung von E. Salkowski Br. Werigo[1]). Wie Harnack stellt auch Werigo aus möglichst reinem Eiereiweiß durch Fällen mit Kupferlösung zunächst eine Kupfereiweißverbindung her; er zerlegt sie dann durch eine reichliche Menge Alkali und neutralisiert mit Salzsäure. Hierbei scheidet sich die „Harnack'sche Substanz" aus. Nach Werigo ist zu dieser Ausfällung ein Überschuß von Säure erforderlich, die ausgefällte Substanz ist nicht aschefreies Eiweiß, sondern ein Acidalbumin. Der Niederschlag löst sich im Wasser; setzt man zur Lösung einen geringen Überschuß von Alkali, so erhält man das entsprechende Alkalialbuminat, das in seinen Eigenschaften mit dem Aronstein-Schmidt'schen aschenfreien Eiweiß identisch ist. Schon die Kupfereiweißverbindung entspricht einem Alkalialbuminat, das Kupfer läßt sich durch Alkali verdrängen. Berechnet man unter Benutzung der von Harnack für die Kupfereiweißverbindung angegebenen Formel die Menge Alkali, welche an Stelle des Kupfers tritt, so ergiebt sich das auffallende Resultat, daß zwei Atome Kupfer durch zwei Atome Alkali ersetzt worden sind. In die Acidverbindung läßt sich das Alkali nicht einfügen, da bei dem Versuch der Neutralisation Niederschläge entstehen, welche wechselnde Mengen von Alkali enthalten. Werigo stimmt mit Harnack darin überein, „daß wir es bei der Auflösung der Harnack'schen Substanz unzweifelhaft mit der Bildung von bestimmten chemischen Verbindungen zu thun haben, welche mit der von Harnack angegebenen Formel leicht in Übereinstimmung gebracht werden können".

Die Konstitution der Eiweißkörper ist noch in vollkommenes Dunkel gehüllt, trotzdem es nicht an Versuchen fehlt, durch das Studium der Zersetzungsprodukte des Eiweiß einen Einblick in dieselbe zu gewinnen.

Unter dem Titel „Abbau der Eiweißstoffe"[2]) veröffentlicht E. Drechsel eine Reihe bemerkenswerter Untersuchungen, in denen er gemeinschaftlich mit seinen Schülern E. Fischer, M. Siegfried und S. C. Hedin diejenigen basischen Stoffe aufsucht, welche bei der Spaltung der Eiweißkörper durch Zinn und Salzsäure entstehen. In allen Fällen wurde das mit dem Kreatin homologe Lysatin $C_6H_{13}N_3O_2$ und das mit dem α-Butylkreatinin isomere Lysatinin

1) Pflüg. Arch. **48** (1891), 127; siehe auch Stohmann und Langbein, J. pr. Chem. **44** (1891), 336.
3) Arch. f. Anat. u. Physiol. **1891**, 248.

$C_6H_{11}N_3O$ gefunden. Daneben waren noch andere Basen, welche gut krystallisierende Salze bildeten, vorhanden, dieselben wurden analysiert, aber bisher nicht genauer bestimmt.

Aus dem Lysatin erhielt Drechsel durch Kochen mit Barytwasser Harnstoff. Derselbe kann also aus dem Eiweiß durch Hydrolyse unter Ausschluß jeder Oxydation erhalten werden. Drechsel schließt hieraus, daß der Harnstoff auch im lebenden Tierkörper in dieser Weise gebildet wird; er berechnet die Menge des so entstandenen Harnstoffs zu etwa $^1/_3$ der gesamten zur Ausscheidung gelangenden Harnstoffmenge.

Bei dieser Gelegenheit sei eine andere Arbeit von E. Drechsel und John J. Abel[1]) erwähnt, welche sich ebenfalls auf die Bildung des Harnstoffs bezieht. Drechsel nimmt bekanntlich an, daß carbaminsaures Ammoniak im Blute als Endprodukt der Oxydation des Eiweißes zirkuliert und durch Wasserabspaltung, welche Folge schnell aufeinander folgender Oxydation und Reduktion ist, in Harnstoff übergeführt werde. Er findet nun im normalen Pferdeharn carbaminsauren Kalk; er sieht darin eine Bestätigung seiner früheren Angaben über das Vorkommen von carbaminsaurem Ammoniak im Blut und schließt aus dem Übertritt dieser Verbindung in den Harn, daß die Umwandlung des carbaminsauren Ammoniaks in Harnstoff beim Pflanzenfresser weniger vollständig als beim Fleischfresser erfolgt. Die Ursache hierfür ist „vorläufig noch völlig dunkel".

Der Drechsel'schen Anschauung steht die wohlbegründete Schmiedeberg'sche „Anhydridhypothese" gegenüber, nach welcher der Harnstoff unter Austritt von Wasser aus kohlensaurem Ammoniak in der Leber entsteht. Eine neue Bestätigung derselben wird man in der Beobachtung von E. Poulsson[2]) finden, daß auch bei Fröschen nach Eingabe von kohlensaurem Ammoniak die Ausscheidung von Harnstoff durch die Nieren zunimmt. —

Neben der Zersetzung durch chemische Agentien geht die Untersuchung derjenigen Produkte einher, welche aus dem Eiweiß im Darmkanal und in den Geweben des Organismus entstehen. Die erste Phase dieser Umwandlungsprozesse ist die Peptonisierung der Eiweißköper im Magen. Dieselbe wird als eine unter Aufnahme von Wasser erfolgende Spaltung des Eiweißes betrachtet.

Chittenden und Hartwell[3]) untersuchen, ob die eigentlichen Peptone direkt aus dem Eiweiß abgespalten werden können, oder stets durch die Stufe der Albumosen (Propeptone) hindurch gehen müssen. Sie entscheiden sich für die letztere Annahme, da sie finden, daß im Beginn der Verdauung neben dem Neutralisationspräzipitat eine

1) Arch. f. Anat. u. Physiol. **1891**, 236.
2) Arch. f. exp. Pathol. **29** (1891), 244.
3) The Journ. of physiol. **12** (1891), 12.

relativ große Menge von Albumosen vorhanden ist, welche in dem Maße abnimmt, als sich die Peptone vermehren. Auch nach längerer Verdauung finden sich in ihren Versuchen noch relativ große Mengen von Albumosen.

Ähnliche Produkte wie aus dem Eiereiweiß, dem Fibrin u. s. w. entstehen bei der Pepsinverdauung nach Chittenden[1]) aus dem Myosin. Das Myosinpepton verhält sich wie jedes andere Pepton.

Bei der Verdauung von Glutin (Gelatine), einem Eiweißabkömmling, bilden sich sowohl nach Untersuchungen von Chittenden[2]) wie Ferd. Klug[3]) durch schwefelsaures Ammoniak fällbare Produkte, Glutosen (Proto- und Deuteroglutosen). Nach Chittenden haben sie dieselbe Zusammensetzung wie das Glutin. Die Analysen von Klug stimmen mit denen von Chittenden nicht überein.

Die Verdauungsprodukte zeigen in ihrem Verhalten zu Indikatoren eine weitgehende Übereinstimmung mit den Eiweißkörpern, aus denen sie entstanden sind. Infolgedessen findet bei der Pepsinverdauung, ähnlich wie dies Courant bei der Labgerinnung fand, keine Änderung der Reaktion statt (Spitzer[4]). Das Pepton reagiert auf Curcuma und Phenolphthalein sauer, auf blaues Lakmoidpapier nur sehr schwach sauer, auf rotes Lakmoidpapier dagegen ziemlich stark alkalisch.

Dieses eigentümliche Verhalten ist einer der Gründe, aus denen die Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft den Klinikern so viele Schwierigkeiten macht. A. Fawitzky[5]), A. Jolles[6]), S. Minz[7]), Friedheim und Leo[8]), Th. Rosenheim[9]), S. Lüttke[10]), K. E. Wagner[11]), Julius Wagner[12]), F. A. Hoffmann und M. Vollhardt[13]) suchen teils auf kritischem, teils experimentellem Wege derselben Herr zu werden.

Im Darmkanal werden die Eiweißkörper, soweit sie nicht nach vorheriger Peptonisation resorbiert worden sind, von dem Trypsin, dem eiweißverdauenden Ferment der Bauchspeicheldrüse, in „Antipepton" und krystalloide Produkte zerlegt, von denen neben Leucin und anderen Amidosäuren bisher nur das Tyrosin als Vertreter der aromatischen Gruppe bekannt ist. Ähnlich wie das Trypsin spalten auch die Bakterien das nicht resorbierte Eiweiß im Darmkanal ebenso wie außerhalb desselben, nur geht die Zersetzung durch diese weiter als bei jenem. Aus dem Tyrosin entstehen aromatische Oxysäuren und Phenole, zu-

1) The Journ. of physiol. **12** (1891), 23.
2) ebenda **12** (1891), 23 u. 193. 3) Pflüg. Arch. **48** (1891), 101.
4) Pflüg. Arch. **50** (1891), 551.
5) Virch. Arch. **123** [XII.] (1891), 292. 6) C. f. Physiol. **5** (1891), 438.
7) ebenda 51. 8) Pflüg. Arch. **48** (1891), 614.
9) D. med. Woch. 1891 No. 49. 10) ebenda.
11) Arch. de physiol. **23** (1891), 440. 12) Pflüg. Arch. **50** (1891), 375.
13) Arch. f. exp. Path. **28** (1891) 423.

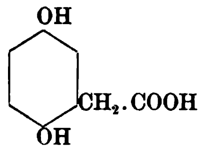
gleich bilden sich neben dem Tyrosin Körper der Indigoreihe, Indol und Scatol, u. a. m. Diese Zersetzungsprodukte des Eiweiß werden resorbiert, sie werden in den Geweben mehr oder weniger oxydiert und treten in der einen oder anderen Form in den Harn über. Die Beziehungen, welche zwischen den aromatischen Produkten der Darmfäulnis und den aromatischen Substanzen des Harns bestehen, sind vor allem durch die Arbeiten E. Baumann's und seiner Schüler aufgedeckt worden. Eine neue Arbeit von M. Wolkow und E. Baumann über das Wesen der Alkaptonurie stellt sich den früheren würdig an die Seite.

Als Alkapton (von Alkali und κάπτειν begierig verschlucken) bezeichnete Boedeker eine von ihm im Harn eines Diabetikers entdeckte Substanz, welche dem Harn zwei besondere Merkmale erteilt, nämlich ein sehr bedeutendes Reduktionsvermögen und die Eigenschaft, sich nach Zusatz von Alkalien unter Sauerstoffaufnahme dunkelbraun bis schwarz zu färben. Diese Substanz wurde später in den einen Fällen für Brenzcatechin gehalten, in anderen erhielt man aus derartigen Harnen zwei wohl charakterisierte Säuren, Uroleucinsäure und Uroxanthinsäure; von der ersteren vermutete Huppert, daß sie mit Trioxyphenylpropionsäure identisch sei.

B. und W. gewannen die charakteristische Säure aus dem Harn ihres Kranken — die Krankheit stand in keiner näheren Beziehung zur Beschaffenheit des Harnes — in folgender Weise. Der Harn von 24 Stunden wurde mit 250 ^{ccm} 12 proz. Schwefelsäure angesäuert und mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt ... Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, rotbraune Sirup, welcher bei längerem Stehen zur Krystallmasse erstarrte, wurde in 250 ^{ccm} Wasser gelöst; die bis nahe zum Sieden erhitzte Lösung ward mit 30 ^{ccm} neutraler Bleiacetatlösung versetzt und von einer meist geringen Menge eines harzigen braun gefärbten Niederschlages durch ein Faltenfilter abfiltriert; aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten durchsichtige Nadeln und Prismen des Bleisalzes aus. Durch Zerlegen desselben wurde die Säure erhalten. Sie hat die Zusammensetzung $C_8H_8O_4 + H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser und Äther, schmilzt bei 147°. Die wässerige Lösung der Säure färbt sich besonders in alkalischer Lösung bald braun bis schwarz; sie reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort, Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen. Die Analyse des Bleisalzes und des Äthylesters sowie die Methylierung ergaben, daß die aus dem Harn gewonnene Säure die Formel $C_6H_3<\substack{(OH)_2\\CH_2.COOH}$ hat und als Homogentisinsäure zu bezeichnen ist. Hierfür stimmte auch die Analyse des Laktons. Bei der Kalischmelze entstand Hydro-

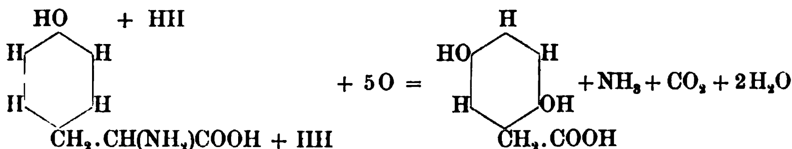
1) Z. f. physiol. Chem. 15 (1891), 228.

chinon und Gentisinsäure. Die Konstitution erwies sich als entsprechend



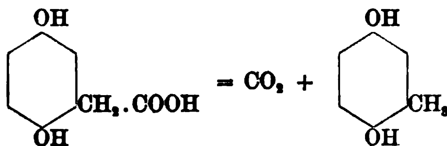
Da, wie oben erwähnt, die aromatischen Substanzen, welche sich im normalen Harn finden, zumeist von den im Darmkanal aus dem Eiweiß sich bildenden aromatischen Produkten herstammen, so legten sich B. und W. die Frage vor, ob nicht auch die Homogentisinsäure aus Spaltungsprodukten des Eiweißes entstünde und der Grund für ihr Auftreten im Harn der betreffenden Person in abnormen Zersetzungsvorgängen innerhalb des Darmes zu suchen sei. Von diesem Gedanken geleitet gaben sie ihrem Patienten Tyrosin zu essen und fanden nun in der That, daß dasselbe im Organismus ihrer Versuchsperson nahezu vollständig in Homogentisinsäure umgewandelt wurde, während es beim normalen Menschen im Stoffwechsel vollkommen oxydiert wird, oder nur geringe Mengen in den Harn übertretender aromatischer Substanzen liefert.

Die Entstehung der Homogentisinsäure aus dem Tyrosin erklären W. und B. in folgender Weise: Ähnlich wie bei der alkoholischen Gärung des Traubenzuckers eine CH_2OH-Gruppe zu CH_3, wird auch zuerst die Hydroxylgruppe des Tyrosins reduziert; zugleich findet an anderen Kohlenstoffatomen eine Oxydation statt, welche beim Traubenzucker zur Bildung von Kohlensäure führt, während im Tyrosinmolekül der Benzolkern wegen seiner festeren Bindung erhalten bleibt.



Diese Umwandlung ist als die Wirkung einer besonderen Art von Mikroorganismen, die sich im Darm des betreffenden Menschen befinden, anzusehen.

Ein Fütterungsversuch mit Homogentisinsäure beim Hunde zeigt, daß dieselbe zum Teil unverändert in den Harn übergeht, zum Teil in Toluhydrochinon und Kohlensäure gespalten wird. —



Der wesentliche Bestandteil des Zellkerns ist das Nuclein. Diesem in mancher Beziehung sehr ähnliche Stoffe sind das Kasein und Vitellin.

Unter der Einwirkung von Alkalien wird das Nuclein in Eiweiß und Nucleinsäure zerlegt. Die Analyse der letzteren führt nach Kossel[1]) zu der Formel $C_{17}H_{26}N_6P_2O_{14}$. Diese Nucleinsäure ist identisch mit dem von Miescher dargestellten „Nuclein des Lachsspermas".

Erhitzt man Nucleinsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so spaltet sich Phosphorsäure ab und es läßt sich in der Lösung Guanin und Adenin nachweisen. Neben denselben findet sich eine N- und P-haltige und eine kupferoxydreduzierende, in die Gruppe der Kohlehydrate gehörige Substanz.

Von diesen Körpern hat Kossel[2]) in Gemeinschaft mit G. Bruhns und M. Krüger das von ihm entdeckte Adenin weiter untersucht.

Eine ähnliche Zersetzung wie durch Behandeln mit Säuren erfolgt nach Horbaczewski[3]), wenn man das Nuclein selbst oder zellenreiche Organe, besonders die Milz einer schwachen Fäulnis unterwirft und durch die faulende oder gefaulte Mischung arterielles Blut leitet. H. findet bei diesem Verfahren neben den Xanthinkörpern auch Harnsäure. Dieser Befund ist von Interesse, weil er die Ansicht stützen würde, daß die Harnsäure im Organismus wenigstens zum Teil von Nuclein herstammt. Ein weiterer Beweis hierfür liegt darin, daß nach Eingabe von Nuclein eine Zunahme der Harnsäure im Harn eintritt und zwar sowohl, wenn man Kaninchen eine alkalische Lösung von Nuclein subkutan injiziert, wie beim Menschen, wenn man ihn eine Aufschwemmung von Nuclein einnehmen läßt.

Diejenigen Zellen, welche wegen ihrer Vergänglichkeit im Säugetierorganismus in erster Linie das Material zur Harnsäurebildung liefern, sind die weißen Blutkörperchen. Gifte oder krankhafte Zustände, welche zu einer vermehrten Bildung und infolgedessen auch zu einem vermehrten Zerfall derselben führen, bewirken auch eine Steigerung der Harnsäureausscheidung. In gewissen Fällen können statt der Harnsäure Xanthinbasen im Harn auftreten.

An der Verbesserung des Verfahrens zur Unterscheidung der Xanthinkörper im Harn arbeitet G. Salomon[4]).

Das Verhalten der Menge der Harnsäure zum Harnstoff bez. Gesamtstickstoff und den Xanthinbasen im menschlichen Harn sucht in ausgedehnten Versuchsreihen W. Camerer[5]), ferner W. P. Herringham[6]) in Gemeinschaft mit H. O. Davies und

1) Verhandl. d. Berl. physiol. Ges. 1890—1891 No. 5 u. 6.
2) Z. f. physiol. Chem. **16** (1891), 1 u. 160.
3) C. f. Physiol. **5** (1891), 544.
4) Virch. Arch. **125** (1891) 554. 5) Z. f. Biol. **28** (1891), 72.
6) The Journ. of physiol. **12** (1891), 475, 478.

Ernest W. Groves festzustellen. Diese Arbeiten enthalten auch die Kritik der einschlägigen Methoden.

Eine neue stickstoffhaltige Base $C_5H_{14}N_2$ bescheibt V. Grandis[1]) als Gerontine. Er gewinnt dieselbe aus der Leber von ausgewachsenen Hunden und hält sie für identisch mit den Krystallen, die in den Kernen der Leberzellen enthalten sind.

Ein Vitellin ist das unter Kossel's Leitung von G. Walter[2]) untersuchte Ichthulin. Zu seiner Darstellung wird der Rogen vom Karpfen ausgepreßt und die kolierte Flüssigkeit durch sanftes Schütteln mit Äther von Fett befreit. Die wässerige Flüssigkeit wird in Wasser eingetragen. Hierbei entsteht eine Fällung, deren Abscheidung durch Einleiten von Kohlensäure befördert wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol und Äther behandelt. Er hat die Zusammensetzung



$$C_{53,52}H_{7,71}N_{15,64}S_{0,141}P_{0,43}Fe_{0,10}.$$

Bei der Pepsinverdauung entsteht neben einem phosphorhaltigen, lecithinartigen Körper ein bisher noch nicht völlig rein erhaltenes Paranuclein, das beim Kochen mit Säuren ein reduzierendes Kohlehydrat, aber keine Nucleinbasen (Guanin, Adenin, Xanthin, Hypoxanthin) liefert.

Als Nucleoalbumin bezeichnet Ingolf Lönnberg[3]) phosphorhaltige Eiweißsubstanzen, die er aus der Rinden- und Marksubstanz der Niere durch Extraktion mit 0.05% Ammoniaklösung und Fällen mit 0.5% Essigsäure gewinnt. Der Stoff aus der Marksubstanz hat die Zusammensetzung $C_{53,02}H_{7,18}N_{15,60}S_{1,14}P_{0,72}$. Bei der künstlichen Pepsinverdauung scheidet sich ein aus Nuclein (?) bestehender Niederschlag aus. Die mit möglichst wenig Alkali bereiteten Lösungen dieser Substanz in Wasser sind schleimig, wie verdünnte Mucinlösungen. Beim Sieden mit verdünnter Salzsäure entsteht keine reduzierende Substanz. Ein ähnliches Nucleoalbumin, aber kein Mucin ließ sich aus der Blasenschleimhaut der Rinder extrahieren. Es wird hierdurch auf der einen Seite unwahrscheinlich, daß Mucin jemals im Harne vorkommt — die bisherigen Angaben hierüber halten der Kritik nicht Stand — anderseits sehen wir, daß Nucleoalbumine bei Gegenwart von Alkali leicht die physikalischen Eigenschaften des Mucins annehmen können.

Auch Kossel[4]) weist auf Schleimbildung durch Nucleine hin. Nach ihm ist es die Nucleinsäure, welche mit Alkalien „Schleim" liefert.

1) Arch. ital. de biologie **14** (1891), 384.
2) Z. f. physiol. Chem. **15** (1891), 477.
3) Skandin. Arch. f. Physiol. **3** (1891), 1.
4) D. med. Woch. 1891 No. 48.

Die eigentlichen Schleimsubstanzen, die Mucoide, gehören zu denjenigen zusammengesetzten Eiweißkörpern, die nur im Protoplasma bestimmter Zellen enthalten sind. Sie bilden sich nur in den Zellen der Schleimdrüsen und anderen Geweben, sie entstehen aber auch in den Zellen pathologischer Gebilde, besonders gewisser Geschwülste. In Fällen, wo diese Zellen mit flüssigkeitserfüllten Räumen im Zusammenhang stehen, kann die Flüssigkeit Mucoide enthalten. Hammarsten [1]) beschreibt das Vorkommen der Mucoide in Ascitesflüssigkeiten. Zur Trennung von den Eiweißkörpern erhitzt er die Flüssigkeit unter vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zum Sieden; das genau neutralisierte Filtrat wird eingeengt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst und zur Entfernung von Chlornatrium dialysiert. Bei Zusatz von Essigsäure schied sich das Mucoid als ein weißer, flockiger, im Überschuß der Essigsäure sehr schwer löslicher Niederschlag ab. In dem Filtrat desselben fand sich eine andere, der Mucingruppe angehörige Substanz die Mucinalbumose. Ähnliche Mucinalbumosen und Mucinpeptone waren auch in dem Filtrate der ersten Alkoholfällung enthalten. Das Mucoid enthielt 51.40% C, 6.80% H, 13.01% N; es war schwefelhaltig. Die Reaktionen, welche seine Lösung gab, werden eingehend beschrieben. Die Mucinalbumose hatte die Zusammensetzung $C_{49,79}H_{6,96}N_{11,42}$; sie enthielt bleischwärzenden Schwefel. Der niedrige Stickstoffgehalt, sowie die Eigenschaft beim Sieden mit verdünnten Mineralsäuren eine reduzierende Substanz zu geben charakterisierten diese Stoffe als zur Mucoidgruppe gehörig.

Von denjenigen Bestandteilen des Zellprotoplasmas, die nicht eiweißartiger Natur sind, wurden die Cholesterine im Laboratorium von Kossel durch Kuno Obermüller [2]) untersucht. Derselbe stellte eine Reihe von Derivaten des Cholesterins dar, aus denen sich für dasselbe die Formel $C_{27}H_{45}OH$ ergiebt. Zugleich beschreibt er eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins.

Dem Cholesterin verwandte Stoffe (Lupeol, Phytosterin, Paraphytosterin, Phasol) erhielten E. Schulze und Likiernik [3]) aus den Samenschalen von Lupinus luteus, Pisum sativum und Phaseolus vulgaris. Dieselben Forscher gewannen aus Wicken- und Lupinensamen Lecithin, das in seinen Eigenschaften mit dem tierischen Lecithine übereinstimmte und dieselben Zersetzungsprodukte wie dieses lieferte.

Die gleichen Zersetzungsprodukte wie aus dem Lecithin entstehen nach Liebreich aus dem von ihm entdeckten Protagon neben einem reduzierenden Körper, der vor kurzem von Thierfelder als Galaktose

1) Z. f. physiol. Chem. 15 (1891), 202.
2) Z. f. physiol. Chem. 15 (1891), 37; 16 (1891), 143.
3) ebenda 15 (1891), 426. 405.

erkannt worden ist. Die letztere bildet sich aus einem Gemenge phosphorfreier, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff haltender Körper (dem Cerebrin), welche jetzt als Cerebrin, Homocerebrin oder Kerasin und Enkephalin unterschieden werden.

Kossel[1]) zeigt, daß in dem Protagon mindestens ein Teil des Phosphors in anderer Weise als im Lecithin gebunden ist. Er erhält beim Verseifen mit Natriumalkoholat nicht nur Phosphorsäure, wie aus dem Lecithin, sondern zwei gut krystallisierende organische, phosphorhaltige Säuren. Zur Darstellung von Cerebrin und Kerasin zerlegt er das Protagon durch heiße methylalkoholische Barytlösung. Das Kerasin läßt sich benzoylieren und bromieren. Dem Cerebrin ähnliche, als Pyosin und Pyogenin zu bezeichnende Substanzen erhielt Kossel aus den Eiterzellen. Auch diese liefern, wie schon Hoppe-Seyler fand, bei ihrer Zersetzung ein reduzierendes Kohlehydrat.

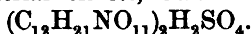
Eine ganz eigenartige Substanz, die für das Knorpelgewebe charakteristisch ist, ist die Chondroitinschwefelsäure. Sie wird zum ersten Male von O. Schmiedeberg[2]) in einer Arbeit: Über die chemische Zusammensetzung des Knorpels genauer beschrieben.

Zur Darstellung derselben wird der zerkleinerte Knorpel der Nasenscheidewand vom Schwein mit Pepsin und Salzsäure der Verdauung unterworfen. Nach Ablauf derselben findet sich am Boden des Gefäßes eine teigartige Masse, ein Gemenge von Chondroitinschwefelsäure und Leimpepton (Peptochondrin). Durch Behandeln mit 2—3$^0/_0$ Salzsäure löst sich das Peptochondrin; die Lösung wird mit Alkohol versetzt, bis sich beim Stehen ein flockiger Niederschlag bildet. Derselbe wird abfiltriert und aus dem Filtrat das Peptochondrin durch Alkohol gefällt. Diese Fällung wird in Kali gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Der hierdurch entstehende Niederschlag besteht aus stark basischem chondroitinschwefelsaurem Kalium. Durch wiederholtes Auflösen in Alkali und Fällen mit Alkohol läßt es sich vollkommen von Eiweißkörpern befreien. Löst man die basische Kaliverbindung in Wasser und neutralisiert genau mit Salzsäure, so erhält man durch Fällen mit Alkohol chondroitinschwefelsaures Kalium. Anstatt der basischen Kaliumverbindung kann man auch eine Kupferoxydkaliumverbindung der Chondroitinschwefelsäure herstellen, indem man Peptochondrinlösung mit Kupferacetat und Kalilauge versetzt und dann mit Alkohol fällt. Löst man diese basische Kupferverbindung, so erhält man chondroitinschwefelsaures Kupfer, wenn man die Lösung mit Kupferchlorid versetzt und mit Alkohol fällt. Durch wiederholtes Auflösen und Fällen etc. wird diese Verbindung von Kali und Chlor befreit. Die Analysen der Kalium-

1) Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. (1891), 359.
2) Arch. f. exp. Path. 28 (1891), 351.

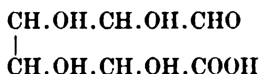
und Kupfersalze ergaben für die Chondroitinschwefelsäure die Formel $C_{18}H_{27}NSO_{17}$. Hiernach müßte das Chondroitin die Formel $C_{18}H_{27}NO_{14}$ haben. Zu diesem Resultat führt direkt die Analyse des Chondroitins, das aus der Baryumverbindung der Chondroitinschwefelsäure durch Behandeln mit Salzsäure gewonnen wurde. Das Chondroitin ist, wie sich aus der Analyse des Baryumsalzes ergab, eine einbasische Säure.

Bei der Spaltung des Chondroitins entsteht eine reduzierende Substanz, deren Auftreten man seit längerer Zeit bei der Zersetzung des „Chondrins" durch Säuren beobachtet hatte. Schmiedeberg bezeichnet sie als Chondrosin. Zur ihrer Darstellung wird Chondroitin oder Chondroitinschwefelsäure mit Salz-, Schwefelsäure oder besser mit Salpetersäure behandelt und das Zersetzungsprodukt mit Alkohol und Äther fraktioniert gefällt; man erhält, wenn Chondroitinschwefelsäure das Ausgangsmaterial bildete, Chondrosinsulfat



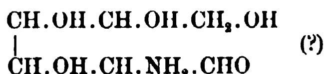
$$(C_{12}H_{21}NO_{11})_2H_2SO_4.$$

Das Chondrosin ist eine Säure, die sich nach Art der Amidosäuren sowohl mit Säuren als auch mit Basen verbindet. 1 Mol. derselben reduziert etwa 5.50 Mol. CuO. Sie dreht $\alpha_D = + 42.0$. Erwärmt man Chondrosin mit Baryt und versetzt die Lösung mit überschüssigem Barytwasser, so erhält man einen citronengelben, für Glycuronsäure charakteristischen Niederschlag. Erwärmt man so lange, bis das Reduktionsvermögen verschwunden ist, so enthält die Lösung drei stickstoffreie Säuren, die bis zu einem gewissen Grade Säuren entsprechen, die sich aus dem Glycosamin bei der Behandlung mit Baryt bilden. Schmiedeberg schließt hieraus, daß das Chondrosin aus den Atomgruppen der Glycuronsäure,



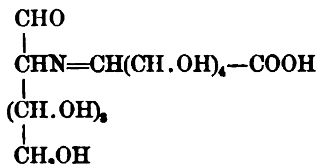
CH.OH.CH.OH.CHO
|
CH.OH.CH.OH.COOH

und des Glycosamins,



CH.OH.CH.OH.CH_2.OH
| (?)
CH.OH.CH.NH_2.CHO

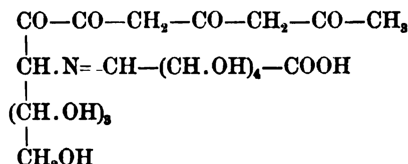
zusammengesetzt ist und giebt ihm die Formel



CHO
|
CHN=CH(CH.OH)$_4$—COOH
|
(CH.OH)$_2$
|
CH_2OH

Die Abspaltung des Chondrosins aus dem Chondroitin erfolgt unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure. Eine acetylierte Verbin-

dung kann aber das Chondroitin nicht sein, weil beim Erhitzen mit Alkalien keine Verseifung zu stande kommt. Da ferner die Kupferoxyd reduzierende Aldehydgruppe des Chondrosins erst bei der Spaltung des Chondroitins entsteht, so muß sie durch diejenige Atomgruppe gedeckt sein, welche die Essigsäure liefert. Es liegt nahe, anzunehmen, daß mit dem Chondrosin eine Acetylacetessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.COOH$ verbunden ist, so daß die Formel des Chondroitins wäre:



Die Spaltung des Chondroitins würde dann im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Das Chondroitin als Bestandteil des Knorpels hat hiernach die größte Ähnlichkeit mit dem Chitin der niederen Tiere, das nach dem Verfahren von Ledderhose durch Salzsäure in Glycosamin und Essigsäure gespalten wird.

Im Knorpel ist die Chondroitinschwefelsäure nicht als solche enthalten, sondern in Verbindungen mit Leim und eiweißartigen Substanzen. Schmiedeberg zeigt, daß die Chondroitinschwefelsäure sich zu den letzteren ähnlich wie die Gerbsäure verhält, d. h. mit ihnen unlösliche Verbindungen eingeht, sie aus ihren Lösungen fällt. Diese in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich in verdünnten Alkalien. So ist z. B. das, was man bisher als Knorpelleim bezeichnete, nichts anderes, als ein Gemenge von gewöhnlichem Leim und chondroitinschwefelsauren Salzen der Alkalien. Solche Verbindungen sind in die collagene Grundsubstanz des Knorpelgewebes eingelagert und können derselben mit Leichtigkeit durch Alkalien entzogen werden. —

In gewissen Zellen, besonders denen der Leber und Muskeln, findet sich ein für den tierischen Organismus charakteristisches Kohlehydrat, das Glycogen, im Protoplasma eingelagert. Auf mikrochemischem Wege, durch die Braunfärbung in Jodgummilösung, glaubt Gabritschewski[1]) dasselbe in Leucocyten des Blutes nachweisen zu können. Er findet eine Zunahme der sich mit Jod färbenden Substanz nach intravenöser oder intraperitonealer Injektion von Traubenzucker, aber nicht nach der Fütterung mit Kohlehydraten. Beim

1) Arch. f. exp. Path. 28 (1891), 272.

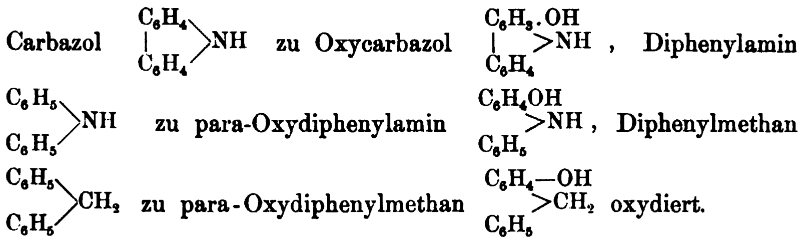
Pancreasdiabetes der Hunde ist die Jodreaktion in den Leukocyten eine erheblich stärkere als in der Norm; beim Phloridzindiabetes nimmt sie dagegen nur wenig zu.

Das Glycogen bildet sich aus den Kohlehydraten der Nahrung oder aus den im Organismus entstehenden Kohlehydraten durch eine Synthese, welche nach Röhmann unter Mitwirkung der stickstoffhaltigen Bestandteile der Zelle erfolgt. Röhmann hatte dies seiner Zeit daraus geschlossen, daß bei Fütterung mit Kohlehydraten und gleichzeitiger Darreichung von Amidosäuren und Ammoniaksalzen ein stärkerer Ansatz von Glycogen in der Leber erfolgt, als ohne die letzteren. Nebelthau[1]) bemängelt die von Röhmann am Kaninchen angestellten Versuche, kommt aber in Versuchen an Hühnern zu den im wesentlichen gleichen Resultaten.

Die Analyse der Organe, die Erforschung derjenigen Substanzen, welche den Zellen der verschiedenen Organe gemeinsam und derjenigen, welche für die einzelnen Organe charakteristisch sind, ist nur eine der Aufgaben der physiologischen Chemie. Schon in dem vorhergehenden wurden gelegentlich Beobachtungen erwähnt, deren Zweck es war, über die chemischen Prozesse, welche sich im Organismus abspielen, Aufschluß zu erhalten. So sahen wir, wie man durch Eingabe von Nucleïn und nachfolgender Untersuchung des Harns Aufschlüsse über die Bildung der Harnsäure zu gewinnen versuchte. Durch Fütterung von Tyrosin kam man dem Verständnis der Alkaptonurie näher u. a. m. In diesen Versuchen behandelte man den Organismus gewissermaßen wie ein Reagens, das man auf bestimmte Substanzen einwirken läßt. Nach demselben Prinzip verfährt Carl Klingenberg[2]) bei seinen Studien über Oxydation aromatischer Substanzen im tierischen Organismus. Er füttert Hunde mit Körpern, die mehr als einen Benzolkern im Molekül enthalten, und zwar mit Diphenyl und Diphenylderivaten und bestimmt zunächst im Harn die freie und gepaarte Schwefelsäure, um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob eine Oxydation der gefütterten Substanz unter Bildung einer Hydroxylgruppe — an dieser muß die Anlage der Schwefelsäure erfolgen — stattgefunden hat. War dies der Fall, so wurde aus dem Harn nach Spaltung der Ätherschwefelsäure das Oxydationsprodukt zu isolieren gesucht.

So wurde Diphenyl $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$ zu para-Oxydiphenyl $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4.OH \end{array}$,

1) Z. f. Biologie **28** [X.]. 177.
2) Inaug.-Diss. Rostock 1891.



Das aus dem Harn der Hunde dargestellte p-Oxydiphenyl, p-Oxydiphenylamin und p-Oxydiphenylmethan erwiesen sich als identisch mit den entsprechenden, außerhalb des Organismus synthetisch dargestellten Körpern. Der Versuch, das Oxycarbazol aus dem Carbazol durch Überführung in die Monosulfosäure und nachfolgende Kalischmelze zu erhalten, gelang nicht. Es bildete sich jedesmal Disulfosäure.

Auf Grund dieser Beobachtungen und unter Benutzung anderer bekannter Thatsachen kommt Klingenberg zu folgendem allgemeinen Schluß: „Die Veränderungen, welche gewisse Substanzen im Tierkörper erfahren, fallen in keiner Weise verschieden von den Veränderungen dieser Körper außerhalb des Tierkörpers aus. Bekanntlich finden bei der Substitution des Benzols gewisse Gesetzmäßigkeiten statt, welche E. Nölting in bestimmten Regeln ausdrückte. Wenn nämlich eine Stelle des Benzolkerns durch eine Alkyl-, Halogen-, Amido- oder Hydroxylgruppe besetzt ist, so entstehen durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure oder Schwefelsäure als Hauptprodukte Para-Derivate, neben wechselnden Mengen von Ortho-Derivaten. Diese Regel kann auch für die Hydroxylierung aromatischer Körper Anwendung finden. Erfahren nämlich aromatische Körper, welche schon eine Stelle des Körpers besetzt haben, eine Hydroxylierung, sei es im Tierkörper oder sei es außerhalb desselben (Drechsel's elektrolytische Versuche), so nimmt die eintretende Hydroxylgruppe am leichtesten und in den meisten Fällen sogar ausschließlich zu der besetzten Stelle die Para-Stellung ein. Ist aber diese Stelle bereits besetzt, so zeigt sich im tierischen Organismus zunächst eine Hydroxylierung als nicht möglich und muß dieselbe auch extra corpus als unwahrscheinlich bezeichnet werden.“

An die Feststellung derartiger Gesetzmäßigkeiten knüpft sich naturgemäß sofort die Frage nach ihren Ursachen! Wie bewirkt der Organismus jene soeben erwähnten Oxydationen?

Klingenberg schlägt den schon wiederholt betretenen Weg ein. Er versucht diejenigen Substanzen, welche im Körper durch Oxydation entstanden, außerhalb desselben durch Oxydationsmittel zu erzeugen. So gelingt es ihm z. B. aus Diphenylmethan durch Digerieren mit frisch gefälltem Kupferoxydul bei 40° C Oxydiphenylmethan zu gewinnen.

Die Bedeutung derartiger Versuche soll nicht verkannt werden. Trotzdem werden sie uns auf die Dauer nicht befriedigen. Denn im günstigsten Falle kommen wir durch sie nur zu einer Analogie. Wir können z. B. auf Grund des soeben erwähnten Versuches sagen: Die Oxydation des Diphenylmethan zu Oxydiphenylmethan verläuft im Organismus in ähnlicher Weise wie bei dem Erwärmen mit Kupferoxydul. Hierdurch erhalten wir einen Hinweis auf die Art, wie die Oxydation im Organismus vielleicht von statten geht, aber auch nicht mehr. Unzweifelhaft erfolgen die chemischen Vorgänge innerhalb der Zelle nach chemischen und physikalischen Gesetzen. Aber zum Teil sind es sicherlich solche, die von den uns bisher bekannten wesentlich abweichen.

Am deutlichsten zeigt sich dies bei der Wirkung der Fermente oder Enzyme. Die Enzyme sind Zellprodukte, deren Wirkung auf der einen Seite eine gewisse Ähnlichkeit mit der Hydratation durch Säuren oder Alkalien bei Siedetemperatur hat, die sich aber doch andererseits sehr wesentlich von jenen einfachen Reagenzien unterscheiden. Die Effekte, die erzielt werden, sind dieselben, die Mittel verschieden.

Die meisten derjenigen Arbeiten, welche sich mit den Enzymen beschäftigen, sind beschreibender Natur. Im letzten Jahr veröffentlicht Adolf Schlesinger Untersuchungen über die diastatische Wirkung des menschlichen Speichels [1]. A. Grünert [2] zeigt, daß die Dünndarmschleimhaut bei Ausschluß aller Bakterien unorganisierte Fermente liefert, welche Rohrzucker invertieren und Amylum in Zucker umwandeln. A. Dahl [3] studiert die Pankreasfermente bei Rinder- und Schafsföten, B. K. Rachford [4] den Einfluß der Galle auf das fettspaltende Ferment des Pankreas, J. Bendersky [5] die Ausscheidung der Verdauungsfermente aus dem Organismus bei gesunden und kranken Menschen.

Von einem gewissen Interesse für die Theorie der Fermentwirkungen ist nur die unter Kühne's Leitung gemachte Arbeit von E. Biernacki [6] über das Verhalten der Verdauungsfermente bei Temperaturerhöhungen. Dieselbe führte zu folgenden Ergebnissen:

Das Trypsin, Pepsin und Ptyalin verhalten sich gegen die sie zerstörenden Wärmegrade verschieden je nach den Bedingungen. Das Enzym im Sekrete und isoliertes Ferment werden bei verschiedenen Temperaturen vernichtet und zwar ist im ersten Falle das Enzym resistenter als im zweiten. Das Trypsin z. B. wird isoliert bei 45°

1) Virch. Arch. **125** (1891), 1.
2) C. f. Physiol. **5** (1891), 285.
3) ebenda 309.
4) The Journ. of physiol. **12**, 72.
5) Virch. Arch. **121**, 554.
6) Z. f. Biologie **18** [X.] (1891), 49.

zerstört, übersteht dagegen im Pankreassekrete noch 55°. Dieser Unterschied wird bedingt erstens durch die Reaktion. Die Reaktion, die für die beste Entfaltung der spezifischen Leistungsfähigkeit der Enzyme notwendig ist, die saure für das Pepsin, die alkalische für das Trypsin, schützt dieselbe zugleich vor dem schädigenden Einflusse eines gewissen Wärmegrades. Das zweite wichtige Moment ist die Anwesenheit von Salzen und Eiweißkörpern. Verschiedene Körper und speziell einige Ammoniaksalze für das Trypsin und das Ptyalin, sehr zahlreiche für das Pepsin, ferner Eiweißkörper, Albumosen und Peptone besitzen die Eigenschaft, die Resistenz der Verdauungsenzyme gegen die Erhitzung zu heben, während die Kohlehydrate solchen Einfluß nicht ausüben. Das geschieht aber nur bei entsprechender Reaktion, also nicht bei neutraler Reaktion für das Trypsin und Pepsin. Diejenige Temperatur, welche bei neutraler Reaktion die Fermente zerstört, darf daher als absolut richtiges Maß ihrer individuellen Resistenzfähigkeit gegen die Erhitzung angenommen werden. Für das Trypsin liegt dieselbe bei 45°, für das Pepsin bei 55° C., also erheblich niedriger als man bisher annahm. Die Zerstörung erfolgt schon innerhalb von 5 Minuten. Es zeigt sich ferner, daß bei entsprechender Reaktion die Anwesenheit von Salzen und von Eiweißkörpern auch den Wärmegrad des Temperaturoptimums bedingt, bei welchem das Trypsin am besten proteolytisch wirkt. So verdaut das Trypsin bei alkalischer Reaktion am besten bei 40°, während schon 45° es schädlich beeinflussen; bei Anwesenheit von Salzen und Albumosen verstärkt dagegen die letztere höhere Temperatur die spezifische Wirkung des Trypsins. In neutraler oder schwach saurer Lösung schwächt aber der Wärmegrad von 40° die Verdauung, und das Temperaturoptimum beträgt unter diesen Bedingungen 33—35°. — Die gesamte Wirkung der Verdauungsenzyme wird unter dem Einfluß erhöhter, nicht abtötender Temperatur durchaus nicht in irgend welcher Weise modifiziert, d. h. alle Verdauungsprodukte bleiben in ihrem normalen gegenseitigen Verhältnisse nachweisbar.

Als eine Fermentwirkung fassen Lépine und Barral[1]) die von ihnen gemachte Beobachtung auf, daß in dem frisch der Ader entnommenen Blute der im Blute selbst enthaltene, sowie der zugesetzte Zucker sehr bald abnimmt. Die Thatsache selbst ist von Vaughan Harley[2]) und Maurice Arthus[3]) bestätigt worden. Nach den Untersuchungen des Letzteren ist das zuckerzerstörende Ferment nicht im kreisenden Blute enthalten, sondern bildet sich erst außerhalb der Ader.

Substanzen, welche sich mit den Fermenten insofern vergleichen

---

1) Compt. rend. **112** (1891), 1414; **113** (1891), 26. 129.
2) The Journ. of physiol. **12**, 391.
3) Arch. de physiol. **24** (1891), 425.

lassen, als sie Zellprodukte sind und zum Teil ihre Wirkung unter dem Einfluß der Erwärmung verlieren, sind die aus den Kulturen der verschiedenen Bakterien dargestellten Toxalbumine. Ihnen verwandt sind Rhicin und Abrin, giftige, aus dem Rhicinussamen bez. der Jequiritybohne gewonnene, von P. Ehrlich[1]) in ihrer Beziehung zur Immunität studierten Albumosen. Von diesen Stoffen sehen wir nur, daß sie auf den lebenden Organismus einen bestimmten Einfluß haben. Der Chemismus ihrer Wirkung ist uns noch völlig rätselhaft.

1) D. med. Woch. 1891 No. 32 u. 44.

Pharmaceutische Chemie.

Von

H. Beckurts.

Gleich anderen Zweigen der angewandten Chemie ist auch die pharmaceutische Chemie durch die ungeheure Entwickelung der organischen Chemie in erheblichem Grade beeinflußt worden. Während noch zu Anfang dieses Jahrhunderts neben Droguen des Pflanzen- und Tierreichs und den aus diesen hergestellten Zubereitungen (Extrakte, Tinkturen) nur die einfach zusammengesetzten Körper der anorganischen Chemie arzneiliche Verwendung fanden, machte die organische Chemie schon in ihrer ersten Entwickelung ihren Einfluß auf eine Umgestaltung des Arzneischatzes geltend. Aus vielen Pflanzen und Pflanzenteilen, welche schon von Alters her arzneiliche Verwendung gefunden, wurden die wirksamen Bestandteile, Alkaloide, Bitterstoffe u. s. w., isoliert, und als solche an Stelle der Pflanzen selbst in den Arzneischatz eingereiht. Andere Pflanzen wurden auf Grund der chemischen Analyse als wertlos erkannt und aus dem Arzneischatz verbannt. Das eingehende Studium des chemischen Verhaltens der aus Pflanzen und Pflanzenteilen isolierten organischen Körper führte bekanntlich bald zur Synthese solcher Verbindungen, welche schon als Bestandteile des Organismus der Pflanze erkannt waren, so daß in bestimmten Fällen eine ausgedehntere Anwendung dieser, die bisher nur schwierig und in beschränkter Menge isoliert werden konnten, ermöglicht ward, und gestattete gleicherzeit bald zahlreiche neue synthetisch gewonnene Kohlenstoffverbindungen in den Dienst der Heilmittellehre zu stellen. Noch erheblich erweitert hat sich endlich das Gebiet der pharmaceutischen Chemie in neuerer Zeit, seit dem sich die Medizin nicht mehr damit begnügt, daß die von ihr als wirksam erkannten Stoffe auf ihre Zusammensetzung untersucht werden, sondern es als ihre Aufgabe betrachtet, künstlich dargestellte

Kohlenstoffverbindungen auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen. Die erste Anregung zu solchen Versuchen giebt in der Regel die Betrachtung des chemischen Verhaltens derselben außerhalb des Organismus und die chemischen Beziehungen zu anderen ihrer Konstitution nach bekannten Verbindungen. Nicht immer erwiesen sich die theoretischen Betrachtungen, auf Grund deren Kohlenstoffverbindungen therapeutisch untersucht wurden, als richtig, und doch verdanken wir auch solchen irrigen Voraussetzungen ausgezeichnete Arzneimittel.

So war die Eigenschaft des Chloralhydrats, sich unter Einfluß von Alkalien in Chloroform und ameisensaures Salz zu zerlegen, die erste Veranlassung zu einer therapeutischen Verwendung, indem man annahm, daß das alkalische Reaktion besitzende Blut dieselbe Spaltung verursachen würde. Die Erkenntnis, daß Chinolin die Muttersubstanz des Chinins ist, führte zur Darstellnng einer Anzahl von Chinolinderivaten mit teilweise hervorragenden antipyretischen Eigenschaften, so auch des Antipyrins, welches als ein Dimethyloxychinizin aufgefaßt wurde. Heute weiß man, daß die Wirksamkeit des Chlorals nicht auf einer Abspaltung von Chloroform beruht, und daß Antipyrin kein Chinolinderivat, sondern Phenyldimethylpyrazolon, ein Derivat des Pyrazols, ist. Zwei unserer hervorragendsten Arzneimittel, Chloralhydrat und Antipyrin, ebenso neuerdings das Piperazin verdanken wir also irrigen Voraussetzungen.

Ungemein zahlreich sind die Arbeiten, welche ausgeführt wurden zur Gewinnung neuer Arzneimittel, die entweder bestimmte Elemente von hervorragender therapeutischer Bedeutung, wie z. B. Jod und Schwefel oder bestimmte, therapeutische Wirkung besitzende, zusammengesetzte Radikale z. B. die Amidgruppe enthalten; nur ein kleiner Teil der aus diesen Arbeiten hervorgegangenen, ihrer chemischen Natur nach geeigneten Körper, vermag einen dauernden Platz im Arzneischatz zu erhalten; die meisten der sogenannten synthetischen Arzneimittel sind Eintagsfliegen, sie verschwinden, so rasch sie gekommen, ohne daß sie allgemein bekannt werden. Und doch sind diese letzteren auch von großem Werte für die Forschung, da sie zur Lösung der Frage nach den Gesetzmäßigkeiten zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung beitragen und vielfach zu neuen Synthesen die Anregung geben. Eine planmäßige Durcharbeitung ist allein im stande, uns der Lösung der Frage näher zu bringen, in welcher Weise durch Eintritt oder Austritt einfacher und zusammengesetzter Radikale die therapeutische Wirkung beeinflußt wird. Die bislang vorliegenden, immerhin schon sehr interessanten Beobachtungen genügen zur Aufstellung einer diesbezüglichen Theorie noch nicht.

Wenngleich die Entdeckung des Tuberkulins durch **R. Koch** die Neigung zur Prüfung n e u e r s y n t h e t i s c h e r A r z n e i m i t t e l etwas eingeschränkt hat, so ist dennoch aus dem Jahre 1891 über

eine Reihe neuer Kohlenstoffverbindungen zu berichten, von denen wenigstens einige auf einen dauernden Platz im Arzneischatz Anspruch zu haben scheinen.

Eine wertvollere Bereicherung hat die Therapie im Jahre 1891 durch die mit dem Namen Piperazin belegte Aminbase erfahren. Nachdem im Jahre 1889 Brown-Séquard in der Société de Biologie zu Paris mitgeteilt hatte, daß aus den Hoden junger Stiere bereiteten Extrakten bei subcutaner Injektion erregende Wirkung auf das Nervensystem zukomme, glaubte man als wirksamen Bestandteil solcher das schon zehn Jahre früher von Schreiner im menschlichen Sperma entdeckte Spermin, C_2H_5N ansehen zu sollen. Diese Annahme wurde von Poehl insofern praktisch verwertet, als er aus Hengst- und Stierhoden dargestelltes salzsaures Spermin als Stimulans zuerst auf dem X. internationalen medizinischen Kongresse warm empfahl. Zeigte sich auch nur zu bald, daß das Poehl'sche Präparat von sehr schwankender Zusammensetzung war und der des Sperminhydrochlorids nicht entsprach, auch nach L. Brieger nach seiner Herstellung solches gar nicht enthalten konnte, da beim Tode der Tiere Ejaculation des Sperma's und damit auch des Spermins stattfindet, so waren die an die Wirkung des Spermins geknüpften Erwartungen Veranlassung zu Versuchen, das Spermin synthetisch darzustellen. Diese führten anstatt zum Spermin zu dem Piperazin (Piperazidin). Das von der chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) dargestellte Piperazin ist identisch [1]) mit dem schon vor Jahren von v. Hofmann als ein Reaktionsprodukt zwischen Ammoniak und Äthylenchlorid erhaltenen Diäthylendiamin:

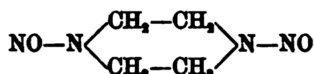


und dem von Ladenburg [2]) auf anderem Wege gewonnenen Äthylenimid, C_2H_4NH, nach Majert und A. Schmidt [3]) aber nicht identisch mit dem Spermin Schreiner's. Es besitzt die höchst wichtige Eigenschaft, mit der Harnsäure relativ leicht lösliche Salze zu bilden; das selbst bei großem Überschuß von Harnsäure immer entstehende harnsaure Salz, $C_4H_{10}N_2C_5H_4N_4N_3$ löst sich schon in 50 Teilen Wasser, während das bei Verwendung von Lithiumpräparaten als harnsäurelösendes Mittel entstehende harnsaure Lithium 368 Teile Wasser zur Lösung bedarf.

Nach einem der chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) erteilten Patente [4]) wird das bei Einwirkung von Ammoniak

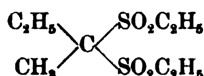
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1890), **23**, 3297. 3723.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1890), **23**, 3718.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1890), **23**, 3740.
4) H. Thoms, Pharm. Centralh. (1891), **32**, 305.

auf Äthylenbromid entstehende Piperazin von den gleichzeitig entstehenden höher siedenden Basen durch Behandlung mit salpetriger Säure getrennt. Das Piperazin wird dadurch in das in kaltem Wasser schwer lösliche Dinitrosopiperazin:



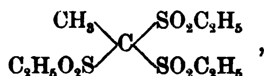
verwandelt, während vorhandenes Äthylendiamin in Oxalsäure und Äthylenoxid, und andere gegenwärtige, höher siedende Basen in in Wasser leicht lösliche Verbindungen umgewandelt werden. Aus dem Dinitrosopiperazin wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, wobei salzsaures Piperazin und salpetrige Säure entstehen, oder durch Behandlung mit Reduktionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, wobei Ammoniak und salzsaures Piperazin entstehen, das Piperazin regeneriert. Die reine Base, welche allein lösende Wirkung auf Harnsäure und harnsaure Salze besitzt, bildet eine weiße, sublimierbare, krystallinische, stark alkalisch reagierende, in Wasser leicht lösliche, an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure aufnehmende Masse.

Nachdem durch Kast das von Baumann dargestellte Sulfonal als Hypnotikum erkannt und in die Therapie eingeführt worden ist, sind eine große Anzahl von Sulfonen auf ihre physiologische Wirkung untersucht worden. Die durch Oxydation erhaltenen Disulfone wirken nur bei Vorhandensein von Äthylgruppen, welche tertiär oder quaternär an Kohlenstoff gebunden sind. Solche Sulfone können aber nur wirksam sein, wenn sie in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und wenn sie im Organismus langsame Zersetzung erfahren. Die schwere Löslichkeit des Sulfonals — Diäthylsulfondimethylmethan — wird als Übelstand sehr empfunden; diese Thatsache ist ohne Zweifel mit für die Darstellung des Trionals, Diäthylsulfonmethyläthylmethan:



und des Tetronals, d. i. Diäthylsulfondiäthylmethan maßgebend gewesen, wobei aber die Hoffnung, daß der Ersatz der Methylgruppen durch Äthylgruppen eine stärkere hypnotische Wirkung zur Folge haben würde, sich nicht erfüllt hat. Vielmehr besitzen diese Sulfone keine Vorzüge vor dem Sulfonal. Nachdem sodann Autenrieth[1]) vergebens versucht hat durch Einführung einer dritten Äthylsulfongruppe die Wirkung des Sulfonals zu erhöhen, hat E. Laves[2]) gleichfalls mit negativem Erfolge das Triäthylsulfonmethylmethan

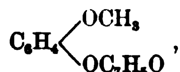
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 166.
2) Arch. Pharm. (1891), **228**, 448.



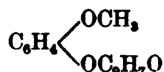
welches durch Oxydation des Trithioessigsäureäthylesters: $CH_3.C\vdots(SC_2H_5)_3$ mit Kaliumpermanganat entsteht und drei Äthylsulfongruppen an einem quaternären Kohlenstoffatom enthält, versucht.

Zahlreich sind diejenigen Desinfektionsmittel, deren Wert auf dem Gehalt an Kresolen beruhen, welche sich nur durch die Anwendung verschiedener Mittel unterscheiden, um die Kresole in Wasser löslich zu machen. Das ältere, aber merkwürdigerweise am wenigsten beachtete Präparat ist das Sapokarbol Schenkels, dem bald Kreolin und Lysol, bei welchen Seife zur Verwendung kommt, folgten[1]). Zwei neueste Kresolpräparate führen den Namen Solveol, dessen Darstellung auf der Thatsache beruht, daß Kresolnatrium große Mengen Kresol zu lösen vermag, und daß solche Lösung mit Wasser klar mischbar ist, und Solutol, welches eine ebenfalls mit Wasser klar mischbare Auflösung von Kresol in kresotinsaurem Natrium darstellt.

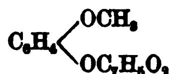
An Stelle des Guajakols als Heilmittel der inneren Tuberkulose hat man in neuester Zeit versucht, Derivate des Guajakols herzustellen, welche bei derselben heilkräftigen Wirkung die unangenehmen reizenden und magenangreifenden Erscheinungen nicht zeigten. Früchte dieser Bestrebungen sind die Darstellung von Äthern des Guajakols, deren Spaltung in die Komponenten nicht im Magen, sondern est im Darm stattfinden konnte. In diesem Sinne sind das Benzosol, d. i. Benzoesäureäther des Guajakols:



das Styrokol, d. i. Zimmtsäureäther des Guajakols:



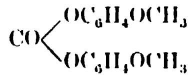
und das salicylsaure Guajakol



als Mittel gegen Tuberkulose empfohlen worden. Ganz den gleichen theoretischen Erwägungen verdankt das Guajakolcarbonat:

---

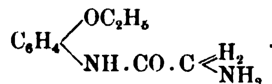
1) Arch. Pharm. (1890), **229**, 197.



seine Darstellung und Verwendung als Schwindsuchtsmittel. Es entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf eine alkalische Lösung von Guajakol und bildet ein mikrokrystallinisches, in Wasser unlösliches, in Äther, Alkohol und Chloroform lösliches, bei 85 ° schmelzendes Pulver[1]).

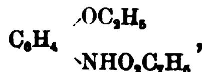
Als Ersatz des infolge seiner leichten Oxydierbarkeit in alkoholischen Lösungen sehr giftigen Pyrogallols hat L. v. Rekowski[2]) das von Nencki entdeckte Alizaringelb Marke C der Badischen Anilinfabrik erkannt, welches außer den drei Hydroxylen noch die Methylketongruppe: CH_3CO enthält. Der Gallacotophenon: $C_6H_2.CH_3CO.(OH)_3$ genannte Körper oxydiert sich so langsam, daß alkalische Salze desselben dargestellt werden können, ist infolge dessen völlig ungiftig und wirkt stark antiseptisch.

Als ein vorzügliches Antipyreticum, Antineuralgicum und Antirheumaticum ist das Phenocoll erkannt[3]). Dasselbe steht in naher Beziehung zum Phenacetin (paraoxäthyliertes Acetanilid), von welchem es sich dadurch unterscheidet, daß es an Stelle eines Amidwasserstoffs nicht die Acetylgruppe, sondern den Amidoessigsäurerest enthält:



Infolge des Vorhandenseins der Amidgruppe vermag es Salze zu bilden, welche vor dem Phenacetin den Vorzug größerer Löslichkeit besitzen, denn während das Phenacetin erst in 1500Teilen Wasser löslich ist, löst sich das vornehmlich arzneiliche Verwendung findende salzsaure Phenocoll schon in 16, das Acetat in 3.5 Teilen Wasser. Die von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) ausgeführte Herstellung geschieht durch Einwirkung von Glycocoll auf Paraphenetidin.

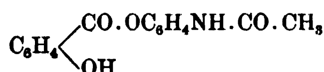
Einige andere von L. Scholvien[4]) dargestellte Derivate des Paraphenetidins, nämlich das Saliphen oder p-Salicylphenetidin:



1) Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Ver. (1891), **36**, 725.
2) Pharm. Post 1891, 309,
3) Deutsche med. Wochenschr. 1891, 15; Pharm. Centralh. 1891, 256 u. 637.
4) Ber. der Pharm. Ges. (1) 1891.

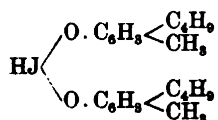
ferner das Parabenzoylphenetidin und das p-Anisylphenetidin sind nur von geringer oder ohne therapeutische Wirksamkeit.

Um die toxischen Eigenschaften des Salols (Salicylsäurephenyläther), welche durch die Abspaltung von Phenol durch den Pankreassaft veranlaßt werden, zu verhüten, wird neuerdings zur therapeutischen Verwendung der Acetylparamidophenolsalicylsäureester, das Salophen empfohlen, wobei an Stelle des Phenols das unschädliche Acetylamidophenol entsteht, dessen beobachtete antipyretische Wirkung das Salophen auch als ein wirksames Mittel gegen akuten Gelenkrheumatismus erkennen ließ. Zur Darstellung desselben, welche der Firma Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld patentiert ist, wird p-Nitrophenol in bekannter Weise mit Salicylsäure ätherificiert, der erhaltene Paranitrophenoläther reduziert und die entstandene Amidoverbindung acetyliert. Das Salophen



bildet kleine glänzende, wenig in Wasser lösliche, bei 180° schmelzende Krystalle[1]). Auch Benzonaphtol: $C_6H_5COOC_{10}H_7$ ist als Ersatzmittel des Salols empfohlen worden.

Als wirksames Ersatzmittel des Jodoforms, dessen charakteristischer Geruch manche Unzuträglichkeiten mit sich bringt, hat sich das unter dem Namen Europhen als Heilmittel eingeführte Isobutylorthokresoljodid



bewährt, dessen Wirkung wie beim Jodoform auf die langsame Abspaltung kleinster Mengen freien Jods, welche im statu nascendi wirken, beruht. Die Bildung von Jodderivaten von Phenolen durch Einwirkung von Jod auf Phenole in alkalischer Lösung ist seit einigen Jahren bekannt, ein solches, das Dithymoldijodid, findet schon seit kurzem unter dem Namen Aristol arzneiliche Verwendung. Das von Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf eine alkalische Lösung von Isobutylorthokresol gewonnene Europhen ist ein gelber amorpher Körper, welcher angenehm aromatisch riecht, sich harzig anfühlt und deshalb gut haftet. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und fetten Ölen und zersetzt sich unter fortwäh-

1) Pharm. Centralh. (1891), **32**, 699.

rendem Abspalten kleiner Mengen Jod[1]). Ein anderes neues Ersatzmittel des Jodoforms bringen Meister, Lucius & Brüning unter dem Namen Dermatol in den Handel: dasselbe besteht aus basisch gallussaurem Wismuth mit 56.6% Wismuthoxydgehalt und bildet ein safrangelbes, feines, nicht hygroskopisches, völlig amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, in Natronlauge lösliches Pulver, welches nach Heinz und Liebreiht[2]) ein ungiftiges, hervorragendes Trockenantisepticum ist. B. Fischer[3]) hat zu seiner Darstellung eine Vorschrift gegeben. Unter den Salzen des Antipyrins ist das im großen von J. D. Riedel dargestellte salicylsaure Salz, das Salipyrin, rasch bekannt geworden, da es von Mosengeil[4]) als Specificum gegen Influenza warm empfohlen wurde.

Von anderen, schon länger bekannten Kohlenstoffverbindungen sind noch einige wenige in ihrer bekannten Form oder nach geschehener Reinigung im verflossenen Jahre arzneilich verwandt worden. So ist das Äthylchlorid an Stelle von Methylchlorid von Fernand als Anästheticum empfohlen worden; es wird von der Société Gilliard Monnet & Cartier durch Erhitzen von Weingeist mit Salzsäure unter 40 Atmosphären Druck dargestellt und in zugeschmolzenen Glasröhren in den Handel gebracht[5]). Das Trimethyläthylen $(CH_3)_2.C{=}CH(CH_3)$ empfahl von Mering unter dem Namen Pental als Anästheticum zum Inhalieren. Es soll weder Atmung noch Herzthätigkeit beeinflussen oder sonstige nachteilige Folgen bedingen.

Eine sehr lebhafte und eingehende Erörterung erfuhr in dem Jahre 1891 das arzneiliche Verwendung findende Chloroform, welche auch heute noch nicht geklärt ist, so daß wir deren endgültige Besprechung dem nächstjährigen Berichte überlassen müssen. Dieselbe wurde veranlaßt durch die Arbeiten von Raoul Pictet, welcher das Chloroform durch Abkühlen auf — 100° zur Krystallisation gebracht und so von den reinstem Chloroform noch anhaftenden nicht krystallisationsfähigen, die Zersetzung des Chloroforms bedingenden und schädlich wirkenden Unreinigkeiten befreit haben wollte. Erwiesen sich diese Annahmen von Pictet als richtig, d. h. war es möglich, in dem Chloroform vorhandene, schädliche Verunreinigungen durch Ausfrieren desselben zu beseitigen, und dasselbe dadurch zugleich haltbarer, als das gewöhnliche Chloroform zu machen, — und dies ist von autoritativer Seite behauptet worden —, dann hätte die Chloroformfrage allerdings einen bedeutenden Schritt vorwärts gemacht. Leider fehlt es aber bislang an bestätigenden Meldungen, wogegen widersprechende

1) F. Goldmann, Pharm. Ztg. (1891), **37**, 440.
2) Berl. Klin. Wochenschr. 1891, 584.
3) Pharm. Ztg. (1891), **37**, 400.
4) Berl. Klin. Wochenschr. 1891, 663.
5) Pharm. Ztg. (1891), **37**, 569.

Äußerungen erst kürzlich von zwei hervorragenden Chloroformkennern Schacht und Biltz, früher schon von Kinzel gemacht sind.

Die erst vor wenigen Jahren mit viel Aufsehen in den Verkehr gebrachte sogenannte „synthetische Karbolsäure“ hat jetzt ihre Bedeutung fast vollständig verloren, seit bekannt geworden, daß auch diese der lästigen Rotfärbung unterworfen ist. Die Frage des Rotwerdens der Karbolsäure ist neuerdings von Fabini[1]) bearbeitet worden. Es bedarf nach ihm dazu der Gegenwart von Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd und Metallspuren. Eine Karbolsäure, welche ammoniak- und metallhaltig ist, färbt sich in der Wärme schnell durch Wasserstoffsuperoxyd rot, eine metallfreie Karbolsäure wird aber durch Zusatz von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd niemals rot. Der Phenerythen genannte Farbstoff, $C_{30}H_{30}NO_4$, soll nach Fabini ein Chinonimidderivat sein, dessen Sulfat indigoblau gefärbt ist.

Recht umfangreich ist auch im Berichtsjahre die Zahl der Arbeiten über ätherische Öle, Alkaloïde und andere pharmaceutisch wichtige Pflanzenstoffe gewesen, welche zwar zunächst aus rein wissenschaftlichem Interesse unternommen, zum Teil schon praktische Bedeutung gewonnen haben oder doch vielleicht noch gewinnen werden.

Das Bergapten, $C_{12}H_8O_4$, das Stearopten des Bergamottöls hat Pomeranz[2]) eingehender Untersuchung unterworfen; Semmler[3]) isolierte aus dem Citronellöl das Citronellon, $C_{10}H_{18}O$, einen Aldehyd, derselbe[4]) fand im Corianderöl zu 90 % Coriandrol, sowie im Asafötidaöl[5]) neben zwei Terpenen zwei Disulfide $C_7H_{14}S_2$ und $C_{11}H_{20}S_2$. Der riechende Bestandteil des Geraniumöls[6]) ist nach demselben Autor das Geraniol, ein ungesättigter Alkohol der Methanreihe. Th. Poleck und U. Eckart[7]) verdanken wir wertvolle Aufschlüsse über das Rosenöl. Danach besteht das deutsche von Schimmel & Co. in Leipzig gewonnene und das türkische Rosenöl aus Äthylalkohol, dem Eläopten und dem Stearopten. Der wichtigste Bestandteil ist das Eläopten, das Rhodinol, $C_{10}H_{18}O$; dasselbe ist ein zu der Reihe der ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ gehöriger primärer Alkohol, welcher von den Verfassern untersucht wurde. Panasotow[8]) empfiehlt zum Nachweis von Geraniumöl im Rosenöl die Verwendung von fuchsinschwefliger Säure, wobei Geraniumöl blaue, Rosenöl rote Färbung giebt. Aus dem Fenchelöl isolierte O. Wal-

1) Pharm. Post (1891), **24**, 185.
2) Monatsh. f. Chem. (1891), 379.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 209.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 201.
5) Arch. Pharm. (1891), **229**, 1.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 201.
7) Arch. Pharm. (1891), **229**, 355.
8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 2700.

lach[1]) einen Kampher, das Fenchol; nach Mitteilungen von E. Schmidt auf der Hallenser Naturforscherversammlung besteht das Zimmtblätteröl fast aus reinem Eugenol, während das Zimmtwurzelöl daneben Terpene, Safrol und Benzaldehyd enthält. Im Sternanisöl fand Oßwald[2]) neben vorwiegend Anethol geringe Mengen von Terpenen, Anissäure und Hydrochinonmonomethyläther.

Der Alkaloidgehalt der auf den Rieselfeldern bei Berlin angebauten Pflanzen ist nach O. Schweissinger[3]) gleich demjenigen der wildwachsenden Pflanzen. Aus der Angosturarinde, der Rinde von Cusparia trifoliata Engler, welche früher als fieberwidriges Mittel in großem Ansehen stand, deren Gebrauch aber wegen Verwechselung mit der sogenannten falschen strychninhaltigen Angosturarinde aufgegeben wurde, isolierten H. Beckurts und P. Nehring[4]) vier Basen: Galipin $C_{20}H_{21}NO_3$, Galipidin $C_{19}H_{19}NO_3$, Cusparin $C_{20}H_{19}NO_3$ und Cusparidin $C_{19}H_{17}NO_3$, welche alle in naher Beziehung zu einander zu stehen scheinen. Die Arekanüsse enthalten nach Jahns[5]) die folgenden Basen: Arekolin, $C_8H_{13}NO_2$, Arekaidin, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, das mit diesem isomere Arekain, Guvacin, $C_6H_9NO_2$, Cholin und ein sechstes noch nicht in reinem Zustande isoliertes Alkaloid. Giesel[6]) isolierte aus den Cocablättern eine neue Base, welche Liebermann[7]) als Benzoyl-Pseudotropeïn $C_8H_{14}NO.C_7H_5O$ erkannte. In der Hydrastiswurzel ist nach Mitteilungen von E. Schmidt auf der Naturforscherversammlung in Halle bestimmt Canadin, $C_{21}H_{21}NO_4$ enthalten; Narkotin ist nach Schmidt als methoxyliertes Hydrastin anzusprechen, das Canadin nach demselben Dihydromethylberberin. Aus den Sabadillsamen hat E. Merk[8]) zwei neue Alkaloide isoliert, das Sabadin, $C_{29}H_{51}NO_6$ und das Sabadinin, $C_{27}H_{45}NO_8$. Eine von E. Merk aus dem Samen von Conium maculatum isolierte neue Base, erkannte Ladenburg[9]) als ein Isomeres des Conhydrins und nannte sie Pseudoconhydrin. Das Cytisin ist fast gleichzeitig von Partheil[10]) Buchka und Magelhaes[11]), sowie von van de Moer[12]) untersucht worden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$, es ist nach Partheil identisch mit dem Ulexin.

Die Zusammensetzung des Lupanins, des Alkaloids der blauen

1) Ann. d. Chem. (1891), **263**, 129.
2) Arch. Pharm. (1891), **229**, 115.
3) Pharm. Centralh. (1891), **32**, 585.
4) Arch. Pharm. (1891) **229**, 669.
5) Arch. Pharm. (1891), **229**, 669.
6) Pharm. Ztg. (1891), **37**, 420.
7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 2336.
8) Arch. Pharm. (1891), **228**, 164.
9) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1671.
10) Apoth.-Ztg. (1891), **6**, 79.
11) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **6**, 253.
12) Arch. Pharm. (1891), **229**, 48.

Lupine, ist nach Untersuchungen von C. Siebert[1]) $C_{15}H_{24}N_2O$. Wichtige Mitteilungen über die Solanaceenalkaloide verdanken wir E. Schmidt und W. Schütte[2]). Darnach enthalten jüngere Belladonnawurzeln nur Hyoscyamin, ältere daneben auch Atropin. Die reifen Beeren der kultivierten Atropa belladonna nigra enthalten Atropin und Hyoscyamin, die der wildwachsenden nur Atropin. Unreife Früchte der wildwachsenden Tollkirsche führen nur Hyoscyamin neben Spuren Atropin. Die Blätter derselben Art enthalten Hyoscyamin neben Spuren Atropin. Frische und alte Samen von Datura stramonium enthalten im wesentlichen Hyoscyamin neben nur kleinen Mengen präformierten Atropins und Skopolamins. Solanum tuberosum, Lycium barbarum und Solanum nigrum, Nicotiana tabacum enthalten ebenfalls mydriatisch wirkende Alkaloide, aber nur in äußerst geringen Mengen, deren Natur nicht festgestellt wurde. In den Samen, im Kraut und in der Wurzel der im Herbst gesammelten Anisodus luridus-Pflanze ist präformiert nur Hyoscyamin enthalten. Auffallend ist der von Dymond erbrachte Nachweis von Hyoscyamin in zwei Compositen, Lactuca virosa und sativa. Berberis aquifolium und Berberis vulgaris enthalten nach E. Schmidt und C. Rüdel[3]) dieselben Alkaloide, nämlich Oxyakanthin, $C_{19}H_{21}NO_3$, Berbamin, $C_{18}H_{19}NO_3$, und Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$.

Der im Wasser lösliche Bestandteil des sog. deutschen Digitalins beträgt nach Kiliani[4]) etwa 60 % und besteht aus Digitonin, $C_{27}H_{44}O_{13}$, welches durch verdünnte Säuren in Digitogenin, $C_{15}H_{24}O_3$, Dextrose und Galaktose gespalten wird. R. Kürsten[5]) untersuchte eingehend die Podophyllumwurzel und isolierte neben anderen Körpern daraus den wirksamen Bestandteil, das Podophyllotoxin, $C_{23}H_{24}O_9 + 2H_2O$ in reinem Zustande, dasselbe enthält drei Methoxylgruppen.

Gegenüber den jährlich neu in den Arzneischatz eingestellten Kohlenstoffverbindungen ist die Zahl anorganischer Verbindungen, welche neu zu arzneilicher Verwendung gelangen, verschwindend gering. Nur über ein solches ist in diesem Jahre zu berichten, das Zinksulfit, welches von Heuston und Tichborne als unschädliches Antiseptikum empfohlen wurde. Nach K. Seubert[6]) entsteht das normale Zinksulfit, $ZnSO_3 + 2H_2O$ durch Umsetzen konzentrierter Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfit in der Kälte, während in der Wärme ein basisches Salz, $ZnSO_3$.

1) Arch. Pharm. (1891), **229**, 531.
2) Arch. Pharm. (1891), **229**, 492.
3) Arch. Pharm. (1891), **229**, 631.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 339.
5) Arch. Pharm. (1891), **229**, 220.
6) Arch. Pharm. (1891), **229**, 316.

$Zn(OH)_2H_2O$, und aus verdünnten und warmen Lösungen ein Salz der Formel: $2ZnSO_3.3Zn(OH)_2$ sich abscheidet.

Mehr und mehr vertieft hat sich in den letzten Jahren der analytische Teil, soweit die Prüfung und Wertbestimmung der Arzneimittel in Frage kommt, und zwar nicht nur die der chemischen Präparate, sondern auch die der starkwirkenden Droguen pflanzlichen Ursprungs und der aus diesen hergestellten Zubereitungen, wie z. B. Extrakte und Tinkturen, indem man sich dauernd der Erkenntnis nicht verschließen konnte, daß eine gleichmäßige Beschaffenheit und damit auch eine gleichmäßige Wirkung dieser ohne Wertbestimmung nicht garantiert werden kann, da die Beschaffenheit der Droguen und der Gehalt derselben an wirksamen Bestandteilen oft in erheblichem Grade von bestimmten, das Wachsthum beherrschenden Verhältnissen abhängig sind.

Die Arbeiten auf diesem Gebiete wurden im Jahre 1891 wesentlich durch das neue deutsche Arzneibuch, welches mit dem 1. Januar Gültigkeit erhielt, beeinflußt. Im Ganzen hat sich die Kritik den Prüfungsmethoden des Arzneibuches gegenüber wohlwollend verhalten. Entbrannte auch zeitweilig der Streit um einige derselben, so um die auf Arsen in den Arzneimitteln und um die auf reduzierend wirkende Substanzen im Glycerin besonders heftig, schießlich ist er doch im Sinne der Angaben des Arzneibuches entschieden. Die Prüfung stark wirkender Droguen und deren Zubereitungen hat, abgesehen von einer wesentliche Verbesserungen enthaltenden Arbeit O. Schweissinger's, im Jahre 1891 Neuerungen kaum zu verzeichnen. Die kritische Prüfung der in den letzten Jahren vorgeschlagenen Methoden, die Ermittelung von Normativzahlen mit Hilfe derselben mag die beteiligten Kreise wohl vollauf beschäftigt haben.

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.

Von

H. Beckurts.

Die Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel sind in den letzten zehn Jahren wesentlich angeregt und gefördert worden durch die Verhandlungen auf den periodisch wiederkehrenden Versammlungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie. Zu diesen Versammlungen ist im Jahre 1891 noch die Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern in Wien getreten, deren Verhandlungen und Beschlüsse Zeugnis ablegen von dem Interesse, mit welchem die Arbeiten auf diesem dem Allgemeinwohl so nahestehenden Gebiete gefördert werden. Von den zahlreichen auf diesem Gebiete vorliegenden Arbeiten können an dieser Stelle nur kurz solche gestreift werden, welche zur Zeit ein besonderes Interesse beanspruchen oder vielleicht von dauerndem Werte sind.

Die verschiedenen Arten der Verfälschungen bringt Th. Hanausek[1]) in die folgenden Kategorieen. Die I. Kategorie umfaßt Verwendung giftiger Stoffe zu Nahrungs- und Genußmitteln, überhaupt zu jenen Artikeln, welche einen direkten Einfluß auf das menschliche Leben ausüben. Die II. Kategorie umfaßt: Teilweiser oder vollständiger Ersatz durch für den betreffenden Zweck wertlose Körper, während zur III. Kategorie: Teilweiser oder vollständiger Ersatz durch Stoffe desselben Charakters (derselben Abstammung), aber von qualitativ und quantitativ geringerem Werte zu rechnen sind.

Das größte Interesse an der Analyse der Milch nimmt die Fettbestimmung in Anspruch. Unzählige Methoden zur Ermittelung des Fettgehaltes sind angegeben, und trotzdem tauchen immer

---

1) Chem.-Ztg. (1891), **15**, 1511.

noch neue auf. Als unzweifelhaft sichere Methoden sind die gewichtsanalytische und weiterhin die aräometrische von Soxhlet zu erwähnen. Der allgemeinen Verwendung der letzteren, welche unter den sogenannten Schnellmethoden unbestritten den ersten Rang einnimmt, steht die Kostspieligkeit des Apparates entgegen, der der weitesten Verbreitung auch in solchen Kreisen, welche nur gelegentlich Milchanalysen ausführen, hinderlich ist. Eine Methode zur Milchfettbestimmung, welche in kürzester Frist ausführbar ist, dabei in bezug auf Genauigkeit nichts zu wünschen übrig läßt, ist diejenige von W. Schmid - Bondzynski, auf deren Vorzüge erst kürzlich E. Schmidt[1]) aufmerksam machte. Die Methode beruht auf einem ähnlichen Prinzipe, wie die Hoppe-Seylersche. Nach beiden Verfahren wird das Milchfett aus der entsprechend vorbereiteten Milch mit Äther ausgeschüttelt, und in einem aliquoten Teile der Ätherfettlösung das Fett gewichtsanalytisch bestimmt. Während jedoch Hoppe-Seyler die Milch mit Natronlauge versetzt und mit einem gemessenen Volum wasserhaltigen Äthers ausschüttelt, wird dieselbe nach W. Schmid-Bondzynski mittels rauchender Salzsäure aufgeschlossen, mit einem unbekannten Volum Äther versetzt und nach dem Ausschütteln das Volum der gewonnenen Ätherfettlösung bebestimmt. Die Ausführung der Bestimmung geschieht in einem einfachen Apparate, welcher zum Preise von 1 Mark 50 Pfg. von C. Gerhardt in Bonn bezogen werden kann. Nächst der Milch ist das wichtigste Molkereiprodukt die Butter. Zum Nachweis fremder Fette in derselben sind zahlreiche Methoden empfohlen, unter welchen der Reichert-Meißlschen Methode (Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Fettsäuren) hinsichtlich der Einfachheit ihrer Ausführung und Genauigkeit der Resultate ohne Zweifel der erste Platz gebührt. Anch gegen diese Methode sind Einwendungen erhoben worden, welche erst kürzlich von Meißl[2]) widerlegt wurden, wobei er richtig hervorhob, daß keine Methode, welche auf der chemischen Zusammensetzung der Butter basiert, mehr leisten kann, als die Reichert-Meißl'sche Methode, weil eben die Zusammensetzung der Butter in weiten Grenzen schwankend ist.

Große Schwierigkeiten bereitete dem Chemiker stets die Beurteilung von Arak, Rum und Kognak, welche bekanntlich immer stark verschnitten oder als reine Kunstprodukte gehandelt werden. Außerordentlich umfassende und eingehende Untersuchungen von E. Sell[3]) haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Wertbestimmung dieser Produkte auf chemischem Wege nicht möglich sei.

Die von der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der ange-

1) Apoth.-Ztg. (1891), 7, 507.
2) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluuters. u. Hygiene (1891), 5, 334.
3) Arbeiten des Kaiserl. Ges.-Amts 1891, Heft 1.

wandten Chemie ins Leben gerufene Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland, deren Untersuchungen regelmäßig in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ veröffentlicht werden, hat in einer im Frühjahr 1891 unter Vorsitz von A. Hilger stattgefundenen Konferenz zu Colmar bezüglich der bestehenden Mißstände bei der Beurteilung von Wein mit Hinweis auf den Erlaß eines Weingesetzes eine Resolution angenommen, welcher die zehnte Versammlung der genannten Vereinigung[1]) in folgender Fassung zugestimmt hat:

1. Der Erlaß eines besonderen Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Wein, ist dringend erforderlich.
2. Ein Wein ist nur dann im Sinne des Reichsgesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom chemischen Standpunkte aus zu beanstanden, bezw. als abnorm zu bezeichnen, wenn er den bereits im Jahre 1884 von der im Reichsgesundheitsamte versammelten Kommission aufgestellten Grenzzahlen für die einzelnen Weinbestandteile nicht entspricht.

Inzwischen ist im Deutschen Reiche durch Erlaß eines Weingesetzes der sub 1 gestellten Forderung entsprochen.

Bezüglich der Untersuchung und Beurteilung der Weine sind auch auf der Jahresversammlung der Schweizer. analytischen Chemiker zu Luzern[2]) Beschlüsse gefaßt worden, welchen wir hinsichtlich der Beurteilung der Weine folgendes entnehmen: Weine, deren Extraktgehalt (nach Abzug des Zuckers) weniger als 15 g pro 1 Liter bei Rotweinen und 14 g pro 1 Liter bei Weißweinen beträgt, sind zu beanstanden, so lange nicht nachgewiesen wird, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so geringen Extraktgehalte vorkommen. Der Gehalt an Mineralstoffen beträgt in Naturweinen gewöhnlich etwas mehr oder weniger als 10 % des zuckerfreien Extraktgehaltes. Weine, welche mehr als 0,92 g Schwefelsäure, entsprechend 2 g neutralem Kaliumsulfat pro 1 Liter enthalten, sind als übermäßig gegypst zu beanstanden; solche mit mehr als 80 mg schwefliger Säure im Liter dürfen nicht in den Konsum gelangen und sind der Kellerbehandlung zu unterziehen. Medizinalweine dürfen keine schweflige Säure und nicht mehr 1 g neutrales Kaliumsulfat pro 1 Liter enthalten.

Der Verbrauch an süßen Medizinalweinen, namentlich an Tokayerweinen, hat im letzten Jahrzehnt außerordentlich zugenommen, wohl namentlich aus dem Grunde, weil derselbe, wie kein anderes Genußmittel, geeignet ist, den schwächlichen Organismus zu beleben und zu kräftigen. Leider gelangt dies wichtige diätetische

1) Bericht über die X. Versammlung der Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie p. 8 u. 125.

2) Chem.-Ztg. (1891), **15**, 1446.

Mittel aber vielfach verfälscht in den Handel. Namentlich sind es gezuckerte Süßweine, oft aber auch reine Kunstweine, welche als „Tokayer Medizinalwein“ in meist elegant etiquettierten Flaschen zum Verkauf gestellt werden. Diese Weine unterscheiden sich von den reinen Süßweinen namentlich durch einen bedeutend geringeren Gehalt an zuckerfreien Extraktstoffen, sowie an Mineralbestandteilen, insbesondere Phosphorsäure. Wiederholt ist die Medizinalweinfrage Gegenstand umfassender Erörterung der beteiligten Kreise gewesen; in neuester Zeit hat sich um die Hebung des Medizinalweinhandels namentlich J. Leuchtmann[1]) verdient gemacht. Trotzdem werden leider noch immer unter diesem Namen Weine feilgehalten, welche mit dem Tokayerwein nichts als den Namen gemein haben. Bislang galten bei Beurteilung von Süßweinen die von der freien Vereinigung der bayerischen Chemiker vereinbarten Normen, nach welchen ein Wein mit 20 % Zucker mindestens 4 g Niohtzucker und 40 mg Phosphorsäure in 100 ccm enthalten muß. Auf der Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern in Wien ist auf Antrag von Rösler[2]) die Resolution angenommen worden, wonach ein reiner ungarischer Süßwein, welcher als Sanitätsweiu empfohlen werden kann, mindestens nahezu 60 cg Phosphorsäure im Liter enthalten muß. Darnach ist jetzt von einem reinen Medizinal-Tokayer zu verlangen, daß derselbe in 100 ccm mindestens 4 g Extrakt nach Abzug des Zuckers und 60 mg Phosphorsäure, außerdem natürlich auch die übrigen Bestandteile in den erfahrungsgemäß entsprechenden Mengenverhältnissen enthalte.

Bezüglich der Prüfung der Gewürze formuliert Nevinny[3]) den heutigen Standpunkt wie folgt: Die Untersuchung der Gewürze muß a) eine pharmakognostisch-mikroskopische, b) eine chemische sein. Die sub a bezeichnete ist vor der chemischen Untersuchung auszuführen und hat sich auf die ganzen, wie auf die gemahlenen Gewürze zu erstrecken. Vor der mikroskopischen Untersuchung sind die staubfeinen Teile von den gröberen zu trennen. Die staubfeinen Teile sind sofort einer mikroskopischen Untersuchung zu unterziehen, aus dem groben Teile sind die verschiedenartig aussehenden Elemente zu sichten und, soweit dies thunlich ist, aus ihnen mikroskopische Schnitte anzufertigen. Zur Sicherheit der Beurteilung sind sowohl vom staubfeinen, wie auch vom groben Teile mehrere Präparate anzufertigen; beim staubfeinen Teile wenigstens fünf, beim groben einige nach Maßgabe der Anzahl der verschieden aussehenden Elemente. Sehr geringe Beimengungen von Stärkesorten in gemahlenen Gewürzen be-

1) Süße Medizinalweine und ihre Verfälschungen, Wien 1890; Die Medizinalweinfrage vom wissenschaftl. praktischen Standpunkte, Wien 1891.
2) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung u. Hygiene 1891, 339.
3) ibidem.

einträchtigen die Reinheit nicht. Rein ist nur solches Gewürz, welches nur aus reinen anatomischen Elementen besteht.

Nelken sollen höchstens 7 % Asche, hiervon 1 % in Salzsäure unlöslich, enthalten. Der Gehalt an ätherischen Ölen soll mindestens 10 % betragen. Die chemische Untersuchung des Safrans soll sich auf den Gehalt an Asche (höchsens 8 %, davon 0.5 % in Salzsäure unlöslich) und auf zur Färbung oder Beschwerung verwendete Substanzen ausdehnen. Bei der chemischen Untersuchung des Pfeffers ist die Aschenmenge (nicht über 6.5 % bei schwarzem und 3.5 % bei weißem Pfeffer, von welchem 2 bezw. 1 % in Salzsäure unlöslich), der Wassergehalt, welcher wenigstens 12.5, höchstens 15 % betragen muß, event. auch Extrakt- und Piperingehalt zu eruieren. Im Zimmt darf die Aschenmenge höchstens 5 %, hiervon 1 % in Salzsäure unlöslich, betragen, der Gehalt an ätherischem Öl soll nicht unter 1 % sinken.

Seit langer Zeit ist es üblich, daß gewisse Konserven, wie namentlich Gurken, Erbsen, Bohnen einen kleinen Zusatz von Kupfer erhalten, um denselben eine schöne grüne Farbe zu verleihen. Diese Kupferung der Konserven hat die Chemiker wiederholt beschäftigt. Ganz besonders ist dies im Berichtsjahre der Fall gewesen. Zunächst zeigten Löbisch und Malfatti [1]) in einer Arbeit „Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers in Konserven“, daß die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus der Asche der Konserven erst dann genau erfolgt, wenn vorher das Kupfer von dem Eisen und der Thonerde der Asche getrennt wird. Sodann zeigte Tschirch [2]), daß die durch Kupferung verursachte grüne Färbung der Konserven zurückzuführen sei auf Bildung des Kupfersalzes der Phyllocyaninsäure, welche aus dem Chlorophyll durch Einwirkung von Säure entsteht. Eingehend ist auch die Frage erörtert, ob die Kupferung der Konserven gestattet werden könne oder nicht. Tschirch ist der Ansicht, daß man, da Kupfersalze wenig energisch wirken, und phyllocyaninsaures Kupfer so schwer löslich ist, daß es überhaupt nicht giftig wirkt, sich auch nur in sehr geringer Menge in den Konserven findet, die Kupferung derselben gestatten könne. Dieser Ansicht trat Kobert entgegen, da erst nachgewiesen werden müsse, ob das phyllocyaninsaure Kupfer auch bei längerem Gebrauch unschädlich wirke. Eingehende Mitteilungen über den Kupfergehalt der Konserven machte J. Mayrhofer auf der 10. Versammlung der Vereinigung bairischer Vertreter der angewandten Chemie. Zur Aufstellung einer bestimmten Grenzzahl für den Kupfergehalt der Konserven führten die Verhandlungen auf jener Versammlung aber nicht; um solche aufzustellen, sollen bis zur diesjährigen Versamm-

1) Wien. med. Presse 1891, 16. 17.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmacie 1891.

lung in entsprechender Weise Vorbereitungen getroffen werden. Auch Lehmann[1]) hat die Frage eines schädlichen Einflusses der Kupferung von Gemüsekonserven eingehend geprüft. Seine Unter suchungen führten ihn zu einem Verbot der Verwendung von Kupfer zur Färbung von Gemüsekonserven, weil

a) die Gefahr des Mißbrauches des nachlässigen Zusatzes zu großer Mengen vorliegt;
b) weil weder Haltbarkeit noch Geschmack der Konserven dadurch gewinnt;
c) weil kein Grund vorliegt, die Konserven grüner zu färben, als die frischen Gemüse.

Auf Grund dieser Erwägungen Lehmann's hat Löbisch[2]) auf dem Wiener Kongreß die These mit Erfolg zur Annahme empfohlen: „Es möge die Anwendung des Kupfers zur Färbung der Gemüsekonserven verboten werden".

Inzwischen ist auch von anderer Seite die Mitteilung eingehender Untersuchungen dieser Frage in Aussicht gestellt, so daß dieser für die Nahrungsmittelchemie äußerst wichtige Gegenstand für die ohne Zweifel erforderlichen gesetzlichen Anordnungen demnächst genügend vorbereitet sein wird.

1) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung u. Hygiene 1891, 317.
2) ibid. 1891, 318.

Agrikulturchemie.

Von

M. Märcker und **L. Bühring.**

Die rege Thätigkeit auf diesem Gebiete macht die Litteratur zu einer sehr umfangreichen; wir können daher auch von den wichtigeren Arbeiten hier nur eine kleinere Anzahl zur näheren Besprechung herausgreifen.

Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Substanzen des Erdbodens[1]) bringt eine Untersuchung von Berthelot und G. André. Die Verfasser unterscheiden zwei Gruppen von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen im Boden: 1) die eigentlichen Amide, Derivate des Ammoniaks, welche, wenngleich mit verschiedener Geschwindigkeit bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien wieder Ammoniak liefern. 2) die Alkalamide, Abkömmlinge flüchtiger und nicht flüchtiger organischer stickstoffhaltiger Basen, die Säuren und Alkalien gegenüber sich analog wie die Amide verhalten; sie sind zum Teil in Wasser löslich, zum Teil unlöslich. Die in dieser Richtung ausgeführte Untersuchung eines Thonbodens, welcher in der Trockensubstanz 0.1669 % Stickstoff enthielt, führte zu dem Resultat, daß durch 26stündige Einwirkung von Alkali im Wasserbad 93,6 % des im Anfang in dem Boden vorhandenen organischen Stickstoffs in Lösung gingen; bei aufeinander folgender Einwirkung von Alkali und Säure wurden 95.5 %, bei umgekehrter Reihenfolge 91,0 % gelöst. Die Verfasser sind der Ansicht, daß die im Boden vorhandenen Erdcarbonate, die Kohlensäure und die von den Pflanzen gebildeten Säuren, Prozesse hervorrufen, welche zwar von geringerer Energie sind, aber infolge der längeren Dauer doch Vergleichspunkte zu der

1) Compt. rend. 1891, **112**, 189.

Wirkung der Mineralsäuren und Alkalien bieten. Eine andere Untersuchung von Berthelot über die zusammengesetzten flüchtigen Stickstoffverbindungen des Ackerbodens[1]) zeigte, daß der nicht befeuchtete Boden ungleich viel weniger flüchtige Stickstoffverbindungen abgiebt, als der befeuchtete. Ferner war bei dem zur Untersuchung benutzten stickstoffarmen Boden die Menge des Stickstoffs in den organischen flüchtigen Verbindungen viel bedeutender als die des Ammoniakstickstoffs; ein anderer, stickstoffreicher Boden dagegen zeigte in dieser Hinsicht ein umgekehrtes Verhalten.

Über die Bildung der Nitrate im Boden hat A. Müntz[2]) Versuche ausgeführt, durch welche die Frage entschieden werden sollte, ob die Nitrate und Nitrite durch die Thätigkeit verschiedener Organismen entstehen, oder aber erstere durch im Boden stattfindende Reaktionen aus den primär gebildeten Nitriten erzeugt werden. Die Versuche bestätigten die letztere Ansicht. Zwar fand eine Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Nitrite nicht statt, dagegen konnten dieselben durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Luft, in einem der Bodenatmosphäre analogen Gemisch, vollständig in Nitrate umgewandelt werden. Durch andere Versuche wurde erwiesen, dass diese Umwandlung unabhängig von den nitrifizierenden Organismen ist. Verfasser ist daher der Ansicht, daß das seltene Vorkommen der Nitrite im Boden durch die rapide Oxydation derselben bedingt wird und daß die Gegenwart von Nitraten im Boden das Vorhandensein eines spezifischen Salpetersäurefermentes daher nicht voraussetzt.

Sehr eingehende Untersuchungen über Nitrifikation veröffentlicht R. Warington[3]). Er fand es bestätigt, dass der Boden im stande ist, Nitrite sehr schnell in Nitrate zu verwandeln. Die Isolierung und eingehende Untersuchung der Mikroorganismen führte jedoch zu dem Resultat, dass die durch Erdboden hervorgerufene Nitrifikation in der Thätigkeit zweier Organismen besteht, von denen der eine Ammonsalze zu Nitriten, der andere Nitrite zu Nitraten oxydiert. Der erstere ist leicht von dem zweiten durch successive Kultur in Ammoniumcarbonatlösungen zu trennen, der zweite wahrscheinlich von dem ersten durch successive Züchtung in Lösungen von salpetrigsaurem mit doppeltkohlensaurem Natrium. Der die Nitrite in Nitrate verwandelnde Organismus vermag Ammoniak nicht zu oxydieren. Die Gegenwart von Bicarbonaten begünstigt die Thätigkeit, Ammoniak dagegen wirkt hindernd auf die Nitratbildung aus Nitriten ein, sogar bei Gegenwart von Natriumcarbonat. In starken Ammoniaklösungen (1 g pro Liter) entsteht daher reich-

1) Compt. rend. 1891, **112**, 195 und 1889, **109**, 119.
2) Ebendaselbst 1891, **112**, 1142.
3) A Report of experiments made in the Rothamsted Laboratory by Robert Warington, London, Harrison & Sons.

lich Nitrit, Nitrat jedoch erst dann, wenn die Menge des Ammoniaks beträchtlich vermindert ist. Im Boden sind beide Mikroorganismen gleichmäßig wirksam, da der Boden nur äußerst verdünnte Lösungen von Ammoniaksalzen enthält und Bicarbonate stets in demselben vorhanden sind.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte S. Winogradski[1]) bei seinen Untersuchungen über die Bildung und Oxydation von Nitriten während der Nitrifikation, welche ihn zu dem Schlusse führten, dass die Oxydation der Nitrite zu Nitraten ebenfalls auf die Wirkung von Mikroorganismen zurückzuführen ist. Wahrscheinlich wird jeder Erdboden von einem zu dieser Gruppe gehörigen Mikroorganismus bewohnt.

Zur Entscheidung der Frage, ob Mangan an die Stelle des Eisens bei der Ernährung der Pflanzen treten könne[2]), hat G. Spampani Versuche mit Hafer, Lupinen, Mais und Weizen ausgeführt und gefunden, dass für die genannten und wahrscheinlich auch für alle chlorophyllhaltigen Pflanzen das Mangan nicht das Eisen bei der Bildung der Chlorophyllkörner vertreten kann.

Die Giftwirkung des destillierten Wassers, welche schon durch auf Nägelis Veranlassnng ausgeführte Versuche den darin sehr häufig vorkommenden äußerst geringen Mengen von Kupfer, Blei und Zink zugeschrieben werden mußte, führt auch E. Schulze[3]) im Widerspruch mit B. Frank nach seinen Beobachtungen mit Lupinenkeimlingen auf dieselbe Ursache zurück.

Untersuchungen, welche E. Schulze[4]) über die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen ausführte, zeigten, daß die aus verschiedenen Samen oder Samenteilen dargestellte Cellulose bei der Behandlung mit Schwefelsäure zwar stets Glykose lieferte und demnach als ein polymeres Anhydrid des Traubenzuckers anzusehen ist, daß jedoch in manchen Fällen die Cellulose nicht lediglich aus einem Anhydrid des Traubenzuckers besteht, indem bei der Hydrolyse neben Glykose auch sehr beträchtliche Mengen von Mannose erhalten wurden.

Untersuchungen über die Bildung stickstoffhaltiger organischer Basen beim Eiweißzerfall im Pflanzenorganismus führten E. Schulze[5]) zu dem Schluß, daß auf Kosten von Eiweißstoffen in Keimpflanzen organische Basen sich bilden können. Ob dieselben beim Zerfall der Eiweißmoleküle unmittelbar entstehen, ist noch nicht bewiesen, jedoch wahrscheinlicher als die Annahme

1) Le Stazioni speriment. Agrar. Ital. 1890, **19**, 1.
2) Landw. Jahrbücher 1891, **20**, 235.
3) Berichte der deutsch. chem. Ges. 1891, **23**, 2579.
4) Ebendaselbst p. 1098.
5) Ebendaselbst 1891, **23**, 1098.

von Zwischenprodukten. Die aus Lupinen- und Kürbiskeimlingen abgeschiedene Base nennt Verfasser Arginin.

Über den Schwefel und seine Rolle in der Pflanze veröffentlichen Berthelot und André[1]) Untersuchungen.

Die Mikroben der Leguminosenknöllchen hat Em. Laurent[2]) getrennt von dem Pflanzengewebe in Nährlösungen zur Entwickelung gebracht und untersucht. Er hält es für angezeigt, diese Bakteroïden als selbständige Gruppe zwischen die eigentlichen Spaltpilze und die niederen Pilze einzuschalten und bringt für dieselben die Bezeichnung Pasteuriaceen in Vorschlag.

Über sehr günstige Resultate mit Impfversuchen bei Lupinen, bei welchen sogar die Menge der Impferde in der Höhe der Erträge sich von deutlichem Einfluß zeigte, berichtet Fruwirth[3]).

Auf die ausgedehnten Versuche über den Anbauwert verschiedener Getreidearten, welche F. Heine[4]) als Fortsetzung seiner früheren Versuche wieder veröffentlicht, können wir hier nur aufmerksam machen.

Ebenso müssen wir uns in betreff der neueren Versuche von Julius Kühn[5]) zur Bekämpfung der Rübennematoden auf den Hinweis beschränken, daß es kaum mehr einem Zweifel unterliegt, daß die Methode der Vertilgung durch Fangpflanzen zu dem Ziele führen wird, dieses gefährlichen Feindes ohne Schädigung der Erträge Herr zu werden.

Über die Verdaulichkeit des Leims hat Ferd. Klug[6]) gearbeitet. Er fand, daß der Leim durch den Magensaft des Menschen, des Hundes und des Schweines, sowie auch durch den Bauchspeichel derselben und des Rindes verdaut wird, während dagegen der Magensaft des Rindes den Leim nicht zu verdauen vermag. Die Untersuchung der Verdauungsprodukte ergab, daß durch Einwirkung des Magensaftes aus dem Glutin, unter Abspaltung von in der Verdauungsflüssigkeit unlöslichem Apoglutin, Glutose gebildet wird, welche durch Einwirkung von Pankreassaft unter weiterer Ausscheidung von Apoglutin in Glutinopepton übergeht. Vom Magensaft des Menschen wird der Leim bereits in 3 bis 6 Stunden in Glutinopepton umgewandelt. Die Verdauungsprodukte des Leimes werden im Körper in Eiweiß nicht umgewandelt, sondern wahrscheinlich durch die Leucocyten in das Bindegewebe befördert, welches vermutlich eine ähnliche Aufbewahrungsstätte des Leimes oder Collagen ist, wie das Fettgewebe eine solche für das Fett, und die Leber für die Kohlehydrate

1) Compt. rend. 1891, **112**, 122.
2) Ebendaselbst 1890, **111**, 754.
3) Deutsche landw. Presse 1891, **18**, 127.
4) Magdeburgische Zeitung 1890, No. 405. 433. 442 u. 1891 No. 41 u. 129.
5) Separatabzug. Vgl. auch Biedermann's Centralblatt 1891, p. 333.
6) Archiv für Physiologie 1890, **48**, 100.

ist. Auch Verfasser fand in Übereinstimmung mit Voit, daß der Leim ebensowenig wie das Fett und die Kohlehydrate im stande ist das Eiweiß zu ersetzen, daß derselbe aber Eisweiß sparend wirkt und zwar in größerem Maße als die Fette oder Kohlehydrate.

A. Stutzer[1]) veröffentlicht eine Reihe von Untersuchungen über die Veränderungen, welche bezüglich der Verdaulichkeit der Eiweißstoffe der Nahrungs- und Futtermittel durch gewisse Einflüsse eintreten. Über den Einfluß des Erwärmens der Futtermittel vor der Verdauung wurden Versuche mit Weizenkleie, Brot und Getreidemehl als proteinarmen, mit Erdnußkuchen als proteinreichem Futtermittel ausgeführt. Bei der Weizenkleie wurde das Optimum der Verdaulichkeit der Einwirkung von 0,25 Liter Magensaft auf 2^g Substanz während 36 Stunden unter Anreicherung der Flüssigkeit an Salzsäure bis zu 1 % erhalten. Genau dieselbe Menge Eiweiß wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in Lösung gebracht, wenn die Substanz vor der Verdauung: 1) mit 100^{ccm} Wasser 15 Minuten auf Siedetemperatur erhitzt wurde, oder 2) im lufttrockenen Zustande 6 Stunden auf 98° erhitzt wurde, oder 3) mit Wasser angerührt, getrocknet und dann 48 Stunden auf 98° erhitzt wurde, oder 4) wenn 2^g Substanz mit nur 400^{ccm} Magensaft und 0,2 % Salzsäure 36 Stunden ohne Erhöhung des Gehalts an Salzsäure digeriert wurden. Bei der fraktionierten Verdauung dagegen machten sich nicht unerhebliche Unterschiede bemerkbar und zwar bei der kurzen Einwirkung von siedendem Wasser in höherem Grade als bei 8stündigem Erhitzen auf 97—99°. Das Gesamtresultat dieser Versuche faßt Stutzer wie folgt zusammen: 1) durch das Kochen wird die Menge des in Wasser löslichen Eiweißstoffs nicht vermindert. 2) Salzsäure — ohne Pepsin — bleibt fast wirkungslos bei der mit Wasser gekochten Kleie, wird dagegen durch trockne Wärme in ihrer Wirkung nur beschränkt. 3) Die Eiweißsubstanz an und für sich hat durch Einwirkung der Hitze eine Verringerung ihres Wertes erfahren. Bei den Versuchen mit Brot wurde Kruste und Krume, letztere bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, getrennt untersucht. Die mit diesen Proben wie auch mit dem Weizenmehl ausgeführte fraktionierte Verdauung mit wechselnden Mengen Salzsäure bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Magensaft, führte zu folgenden Schlüssen: 1) Der saure Magensaft löste unter den gewählten Versuchsbedingungen innerhalb 30 Minuten den pepsinlöslichen Stickstoff vollständig. Durch den Backprozeß ist die Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen nicht unerheblich vermindert. Die stickstoffhaltigen Bestandteile der Kruste sind schwerer verdaulich als diejenigen der Krume. Das Trocknen des Brotes behufs Herstellung einer gleichartigen, mahlfähigen Mittelprobe geschieht am besten bei

1) Landw. Versuchsstationen 1891, **38**, 267.

einer 40° C. nicht wesentlich übersteigenden Temperatur. Auch bei dem Trocknen sonstiger Substanzen, welche auf ihre Verdaulichkeit geprüft werden sollen, dürfte es zweckmäßig sein, solche Wärmegrade zu wählen, daß ein Koaguliren der Eiweißstoffe nicht möglich ist. 2) Die Salzsäure, ohne Magensaft, löst von dem Eiweiß des Mehles ganz beträchtliche Mengen, auf die Eiweißsubstanz des Brotes dagegen ist sie fast wirkungslos. 3) Wasser, ohne welche Zusätze, löste von den Eiweißstoffen des Mehles ungefähr die vierfache Menge als von denjenigen des Brotes. — Die Versuche mit Erdnußkuchen führten zu folgenden Schlüssen: 1) Die im Erdnußkuchen enthaltenen Eiweißstoffe werden durch den Einfluß von trockener und feuchter Wärme in Wasser schwer löslich. 2) Salzsäure von 0,05% bleibt für die Löslichkeit der Eiweißstoffe fast wirkungslos, wenn die Erdnußkuchen zuvor mit Wasser gekocht werden. — Trockne Wärme wirkte nicht störend ein. 3) In saurem Magensaft waren die Eiweißstoffe des feucht oder des trocken erhitzten Erdnußkuchens weniger löslich als diejenigen des unveränderten Erdnußkuchens.

Das Gesamtresultat dieser Versuche geht also dahin, daß die Eiweißstoffe vegetabilischer Substanzen durch Kochen mit Wasser oder auch durch trockne Wärme schwer verdaulich werden.

Der Referent möchte hierzu noch betonen, daß es sich bei diesen Versuchen nur um die Verdaulichkeit durch Magensaft ohne darauf folgende Pankreaseinwirkung handelte. Versuche, welche vor längerer Zeit Morgen[1]) mit frischen und mit bei 100° getrockneten Diffusionsrücksänden ausführte, ergaben ein ganz übereinstimmendes Resultat, denn es wurde im Mittel die Verdaulichkeit in Pepsin gefunden bei den frischen Diffusionsrückständen zu 62,4%, bei den getrockneten nur zu 59,7%, also um 2,7% niedriger. Dagegen wurden in den getrockneten Rückständen durch Pankreas noch 20,2%, in den frischen aber nur noch 13,9% verdaut, so daß die Gesamtmenge der verdaulichen Eiweißstoffe in den frischen Rückständen 76,3%, in den getrockneten 79,7%, also 3,4% mehr betrug.

In einer anderen Versuchsreihe wurde der Einfluß des Kochsalzes[2]) geprüft. Das Kochsalz an sich wirkt auf das verdauliche Eiweiß nur unerheblich ein. Die lösende Wirkung der Salzsäure wird je nach der Konzentration derselben und der Menge des Kochsalzes teils erhöht, teils vermindert, dagegen wird der Wirkungswert des sauren Magensaftes durch das Chlornatrium zweifellos in der Weise erhöht, daß gleiche Mengen von saurem Magensaft bei Gegenwart von Kochsalz eine größere Menge von Eiweiß zu

1) Journal für Landwirtschaft 1888, 36, 309.
2) Landw. Versuchsstationen 1891, 38, 262.

lösen vermögen, als bei Abwesenheit desselben. Diese Erhöhung trat stets ein, gleichviel ob die Menge des Kochsalzes 0,25 oder 0,5 oder 1 % und die der Salzsäure 0,05 oder 0,10 oder 0,20 % betrug. Am günstigsten wirkte das Kochsalz bei 0,05 oder 0,10 % Salzsäure, in geringerem Maße bei 0,20 % Salzsäure.

Weitere Versuche[1]) sollten die Frage entscheiden, ob die Gegenwart mäßiger Mengen von Fett oder von fetten Ölen einen hindernden Einfluß ausübt. Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß das Fett der lösenden Wirkung des Wassers und der Salzsäure geringe Hindernisse in den Weg legt. Dagegen sind bei der Einwirkung von saurem Magensaft die Unterschiede zwischen den mit entfetteten und nicht entfetteten Futtermitteln angestellten Versuchen so geringe, daß dieselben als innerhalb der zuläßigen Beobachtungsfehler liegend betrachtet werden müssen.

Endlich wurde auch die Einwirkung verschiedener organischer Säuren[2]) bei der Verdauung untersucht, um festzustellen, ob und in welchem Maße dieselben die Salzsäure zu vertreten vermögen. Es wurden die in den Nahrungsmitteln vorkommenden Säuren, daneben aus theoretischem Interesse noch Ameisensäre und Propionsäure geprüft. Der relative Wirkungswert der in äquivalenten Mengen angewendeten Säuren wurde für verschiedene Säuregehalte ermittelt; für einen mittleren Säuregehalt von 0,10 % stellte sich derselbe wie folgt:

Salzsäure	62	Propionsäure	1	Äpfelsäure	33
Ameisensäure	30	Buttersäure	7	Weinsäure	34
Essigsäure	7	Milchsäure	39	Citronensäure	27

In einer Besprechung der verschiedenen Versuche, welche über die Bedeutung des Asparagins für die Ernährung seit einer Reihe von Jahren ausgeführt sind, kommt J. König[3]) zu dem Schluß, daß kaum mehr eine eiweißsparende Wirkung des Asparagins anzunehmen sei, wenigstens müsse die Frage über die Bedeutung des Asparagins für die Ernährung noch als eine offene bezeichnet werden.

H. Weiske[4]) dagegen weist darauf hin, daß die eiweißsparende Wirkung des Asparagins beim Pflanzenfresser mehrfach nachgewiesen ist und hat im Verein mit E. Flechsig Versuche ausgeführt, um zu entscheiden, ob die Beigabe von Ammoniumsalz zu einem an Eiweißstoffen armen, an Kohlehydraten reichen Futter beim Pfanzenfresser eine ähnliche eiweißsparende Wirkung ausübt, wie das Asparagin. Die Verfasser schließen aus ihren Versuchen, daß die Beigabe von Ammoniumsalz keine dem Asparagin

1) Landw. Versuchsstationen 1891, **38**, 277.
2) Ebendaselbst p. 257.
3) Centralblatt für die med. Wissenschaften 1890, **28**, 849.
4) Journal für Landwirtschaft 1890, **38**, 137.

ähnliche eiweißsparende Wirkung äußert und daß diese dem Asparagin eigentümliche Wirkung daher wohl auch nicht lediglich auf dessen Ammoniakbildung im Organismus zurückzuführen ist.

Beiträge zur Frage über den Einfluss des Wasserkonsums auf den Nährstoffverbrauch der Tiere giebt J. H. Vogel [1]) an der Hand von Versuchen, welche mit Hämmeln an der Versuchsstation Göttingen ausgeführt wurden. Der Verfasser kommt dabei zu dem Resultat, daß die Wasserausscheidung durch Haut und Lungen nur in einem sechstel der Fälle die von Märcker auf Grund eines Henneberg'schen Versuches angenommene Höhe von 40%, erreichte, in anderen Fällen aber weit dahinter zurückblieb. Im Mittel wurden bei einer Versuchsreihe 30,78, bei einer anderen aber nur 16,36, im Durchschnitt also 23,57% des aufgenommenen Wassers in Dampfform ausgeschieden. Ein zunehmender Wasserkonsum läßt eine regelmäßige Steigerung des durch Haut und Lungen ausgeschiedenen Wassers nicht erkennen, doch ist bei bedeutender Vermehrung der Wasseraufnahme eine grössere Ausscheidung durch Haut und Lungen wohl ohne Zweifel vorhanden. Die Vermehrung des Wasserkonsums steht zu einer Vermehrung der Wasserausscheidung durch Haut und Lungen nicht in einem regelmäßigen Verhältnis. Es muß ein Umstand existieren, der in weit höherem Grade als der Wasserkonsum auf die Ausscheidung von Wasserdampf durch Lunge und Haut einwirkt, so zwar, daß bei beträchtlich zunehmendem Wasserkonsum eine nicht unerhebliche Verminderung der Wasserdampfausscheidung durch Lunge und Haut stattfinden kann.

Über Wesen und Verwertung der getrockneten Diffusionsrückstände der Zuckerfabriken veröffentlichen M. Märcker und A. Morgen [2]) eine Schrift, in welcher auf Grund von Versuchen und Beobachtungen in der Praxis der hohe Nährwert der getrockneten Rückstände gegenüber den gesäuerten, sowie die großen wirtschaftlichen Vorteile, welche das Trockenverfahren mit sich bringt, nachgewiesen wird.

Untersuchungen von Butterfett, welche M. Schrodt [3]) und O. Henzold mit von Angler, Breitenburger und Shorthorn-Dithmarschen Kühen gewonnener Butter während eines ganzen Jahres und bei Weide und Stallfütterung ausführten, ergaben folgendes Resultat:

	Schwankungen	Jahresmittel
flüchtige Fettsäuren	23,60—34,02 ccm	29,81 ccm
unlösliche Fettsäuren	85,36—89,76%	87,85%
Jodzahl	28,57—42,88	35,41
Brechungs-Exponent	1,4580—1,4615	1,4591

1) Journal für Landwirtschaft 1891, **39**, 37.
2) Verlag von Paul Parey, Berlin 1891.
3) Landw. Versuchsstationen 1891, **38**, 349.

Ferner ergab sich, daß 1) mit dem Vorrücken der Laktationszeit die Menge der flüchtigen Fettsäuren abnimmt, 2) die Fütterung — wenigstens soweit die bei vorliegenden Versuchen innegehaltene Ernährungsweise in Betracht kommt — an der Veränderung in der Zusammensetzung des Butterfettes keinen Anteil hat, 3) einem niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren eine hohe Jodzahl entspricht, 4) der Brechungsexponent ziemlich konstant bleibt, 5) einem niedrigen Gehalt an löslichen Fettsäuren stets ein hoher Gehalt an unlöslichen entspricht, und 6) das Butterfett einer Kuh grössere Schwankungen in dem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren und an Olein, sowie in der Grösse des Brechungsexponenten aufweist, als es bei dem von mehreren Kühen stammenden Butterfett der Fall ist. — Der Nachweis, daß die Fütterung an der Veränderung in der Zusammensetzung des Butterfettes keinen Anteil hat, wurde noch durch besondere Versuche erbracht. — Endlich wurde noch die Brauchbarkeit der benutzten Untersuchungsmethoden für die Zwecke der Untersuchung von Butter auf eine Beimengung fremder Fette geprüft, dabei aber gefunden, daß ein Zusatz von 20—25 % Margarine durch dieselben nicht nachweisbar gewesen sein würde. Am wenigsten ist für diesen Zweck der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren brauchbar, eher schon der geringeren Schwankungen ausgesetzte Gehalt an unlöslichen Fettsäuren. Auch die Jodzahl ist von keiner Bedeutung.

Über die Veränderlichkeit einiger Futtermittelfette hat Otto Reitmair[1]) Untersuchungen ausgeführt, denen wir das folgende entnehmen. Das Arachisfett ist sehr veränderlich. Es enthält keine freien Fettsäuren, die Verseifungszahl ergiebt das Minimum, die Jodzahl das Maximum der beobachteten Werte. Abgepresstes Erdnußöl verändert sich, besonders bei Abschluß von Licht, nur langsam und unbedeutend. Das in den Erdnüssen enthaltene Fett verändert sich mit dem Altern der Früchte wenig, wenn die äußeren Schalen unverletzt bleiben. Am bedeutendsten ist die Veränderung des Erdnußkuchenfettes und dieselbe erreicht ihren Höhepunkt bei den fettärmsten Erdnusskuchen. Besonders die Säurezahl des Erdnußkuchens steigt rasch nach dem Abpressen. Die Jodzahl kann bis auf ein Drittel ihres ursprünglichen Wertes sinken, besonders, wenn alte und schlechte Nüsse verwendet werden. Die Verseifungszahl ist dann sehr bedeutend erhöht. Handelt es sich um die Beurteilung der Frische des Erdnußkuchens aus der Beschaffenheit des Fettes, so giebt das Aussehen des extrahierten Fettes den ersten Anhaltspunkt. Ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur fest, so enthält es große Mengen freier Fettsäuren, je geringer der Gehalt an diesen, desto weicher erscheint das Fett. Die hohe Jodzahl des Fettes ist das beste Kennzeichen für die Frische

1) Landw. Versuchsstationen 1891, **38**, 373.

des Kuchens und der zur Pressung desselben verwendeten Samen. Die ranzige Beschaffenheit des Fettes findet ihren Ausdruck in einer niedrigen Jodzahl.

Über das Lupinen-Entbitterungsverfahren von von Seeling berichtet Holdefleiß [1]) günstig. Der Gehalt an Alkaloiden wird bis auf ein so unbedeutendes Minimum reduziert, daß es einer vollständigen Erschöpfung fast gleich kommt. In Bezug auf die Verluste an Nährstoffen ist das Verfahren nicht besser, aber auch nicht wesentlich ungünstiger, als die besten der bisher gebräuchlichen Methoden. Der größte Teil der extrahierten Stickstoffmengen kann in ziemlich konzentrirten Lösungen zu Düngezwecken Verwendung finden. Für das Verfahren sprechen auch die einfache und schnelle Ausführbarkeit, sowie die geringen Kosten und der Umstand, daß keinerlei schädliche Chemikalien zur Verwendung kommen.

Über den Stickstoffverlust beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Substanzen und die Mittel, denselben zu beschränken oder zu vermeiden, berichtet J. H. Vogel [2]). Der Verfasser unterzieht die Untersuchungen von H. von Krause, welcher als das geeignetste Mittel das Superphosphat empfohlen hatte, einer Besprechung und kommt dabei zu folgendem Schluß: Der Gyps ist, in richtiger Weise angewandt, als ein ausgezeichnetes Düngerkonservierungsmittel zu betrachten, hat aber den Nachteil, daß durch seine gährungsbefördernde Eigenschaft verhältnißmäßig viel freier Stickstoff entsteht und verloren geht, doch ist dieser Nachteil nicht bedeutend genug, um von seiner Anwendung abzurathen. — Dem Gyps zugefügte wasser- oder citratlösliche Phosphorsäure nimmt ihm diese nachteilige Eigenschaft, doch ist die Anwendung eines solchen Präparates, das die Phosphorsäure im citratlöslichen Zustande enthält, vorzuziehen, da durch die Einwirkung des beim Gähren des Düngers entstehenden Ammoniaks, beziehungsweise kohlensauren Ammoniaks, die wasserlösliche Phosphorsäure in die citratlösliche Form zurückgeht und so der Wert derselben heruntergedrückt wird.

---

1) Journal für Landwirtschaft 1890, 38, 335.
2) Ebendaselbst p. 327.

Metallurgie.

Von

E. F. Dürre.

In der Metallurgie sind aus dem letzten Jahre besonders wirksame Neuerungen nicht anzuführen, wogegen wesentliche Verbesserungen und weitere Ausbildung vorhandener Arbeitsmethoden und der dazu benutzten Einrichtungen vorkommen.

Metallurgie des Eisens.

Die Metallurgie des wichtigsten Metalls, des Eisens, weist ganz besonders jene Entwickelung vorhandener Arbeitsmethoden zu intensiver Leistungsfähigkeit auf, neben Ausmerzung veralteter oder unvollkommener Einrichtungen. Die äußeren Verhältnisse, namentlich die Preisbewegungen des Marktes, wirkten wie immer anregend auf den technischen Fortschritt ein, veranlaßten aber auch auf theoretischem Gebiete manche interessante Arbeit[1]).

Eine sehr große Thätigkeit wurde auf dem Felde der Analytik entwickelt, soweit es sich um rasche und möglichst genaue Bestimmung wichtiger Nebenbestandteile der Eisenfabrikate handelte. Besonders wurden die Bemühungen Einzelner wie der Gesamtheit der Hüttenwerke auf die kollektive Untersuchung und Prüfung einzelner Methoden gerichtet, die von verschiedenen Analytikern in Vorschlag gebracht worden waren.

So wie die Methoden selbst, so untersuchte man aber auch die Praxis der Probenahme, um dem angestrebten Ziele, zuverlässige Mittelwerte zu erhalten, näher zu kommen.

1) S. a. Wedding, Fortschritte der deutschen Eisenindustrie seit 1876, Vortrag in Pittsburgh 11. X. 1890. Berg- u. Hüttenw. Zeitz 1892 p. 80.

Die meisten dieser Arbeiten finden sich ausführlich in der Zeitschrift „Stahl und Eisen" besprochen, abgesehen von einigen Mitteilungen in anderen Veröffentlichungen aus dem Gebiete der analytischen Chemie.

Besonders hervorzuheben sind die folgenden Arbeiten von Dr. M. A. von Reis und Wiggers über Schwefelbestimmung S. 480; von M. Ukena über Probenahmen S. 579, über die Farbentöne bei der Eggertz'schen Kohlenstoffprobe S. 578; von Otto Vogel über die Wiborghsche Kohlenstoffbestimmung S. 486; über Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Eisen überhaupt S. 672; von Dr. Thörner über Apparate zur Gasanalyse S. 321, 843, 846; von E. Metz über densimetrische Phosphorbestimmung S. 671; von Reinhard über Phosphorbestimmung mittels der Schleudermaschine S. 669; von Lunge über gasvolumetrische Methoden S. 844; von John W. Langley über internationale Leitproben für Eisenhüttenlaboratorien S. 49; von de Koninck über Sauerstoffbestimmung in Gasen S. 846: von L. Rürup über Kohlenstoffbestimmung S. 581; über Manganbestimmung S. 671; von Blum über Manganbestimmung S. 1010; ebenso von Rossi S. 927 und Norris S. 926; von Namias über schnelle Ausführung von Schlackenanalysen S. 579, über Wolframbestimmung in reichen Legierungen S. 757.

Unter den theoretischen Arbeiten der letzten Jahre sind besonders die weiteren Untersuchungen Osmonds über die Gefügeänderungen in den Eisenfabrikaten infolge der Erneuerung und Abkühlung zu nennen, welche u. a. von Dr. Friedrich Müller zu einer Arbeit über die kritischen Punkte der Eisenlegierungen benutzt worden sind[1]).

Obschon weiterer Ausführung bedürftig, tragen die gewonnenen Versuchsergebnisse zur Aufklärung gewisser Vorgänge bei, welche die Praxis der Eisenbearbeitung längst kannte und beachtete, ohne zu einer befriedigenden Erklärung gelangt zu sein.

Wertvolle Beiträge zu derselben Frage liefert Wedding durch seine mit großer Ausdauer zu Ende geführten Schliffproben und deren photograpische Wiedergabe[2]).

Die Praxis hat sich allerdings dieser Untersuchungsmethoden zur Beaufsichtigung bezw. Leitung ihrer Betriebe noch nicht bemächtigt und beschränkt sich auf möglichste Ausnutzung der chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden.

Die Härte von Probestäben aus Eisen und Stahl will C. A. Caspersson durch Ermittelung der Strommenge bestimmen, welche durch die Stäbe geleitet werden muß, ehe dieselben schmelzen. Als

1) Stahl und Eisen 1891, p. 634.

2) Er berichtet darüber selbst in der jüngst erschienenen 1. Lieferung der neuen Ausgabe seiner Eisenhüttenkunde (Braunschweig, Vieweg) p. 125 unter Zusammenfassen früherer Mitteilungen in öffentlichen Versammlungen.

Maßstab dient dabei der Stromverbrauch eines Stabes von bekannter Härte.

Die Resultate sind nur dann als richtig anzusehen, wenn die Voraussetzung zutrifft, daß die zum Schmelzen von Stahl und Eisen nötige Strömung wirklich der Härte proportional ist[1]).

Es sind weiter durch das Zusammenwirken der einzelnen an der Herstellung und an der Verwendung der Eisenfabrikate beteiligten Kreise sehr wertvolle Aufklärungen über das Verhalten sowie die zulässigen Beanspruchungen von eisernen Bauteilen erhalten worden, durch deren Berücksichtigung seitens der Eisenhütten die Anwendbarkeit der verschiedenen Fabrikate eine immer ausgedehntere wird.

Durch eine große Reihe von Versuchen ist z. B. nachgewiesen worden, daß das nach dem Verfahren im basisch zugestellten Converter (Thomasprozeß) erhaltene Produkt der Hütte Rote Erde bei Aachen zur Verwendung im Brückenbau vollkommen geeignet ist[2]), während man das basische Produkt im allgemeinen im Gegensatz zu dem Flammofenflußeisen (Siemens-Martin-Verfahren) bei Bauausführungen größerer Bedeutung bisher beanstandet hatte.

Diese Ermittelungen, welche frühere Versuche bestätigt haben, führten zur Zulassung des basischen Flußeisens bei sehr großen Brückenbauten, welche die preußische Staatsbahnverwaltung augenblicklich ausführen läßt.

Auch hinsichtlich eines anderen Punktes, welcher bei der Verwendung des Flußeisens seither in Betracht kam, nämlich der Schweißbarkeit und Bearbeitbarkeit desselben im Kleineisenbetriebe, ist man auf vielen Werken dem Ziele immer näher gekommen und hat sehr hohe Grade der Schweißbarkeit, namentlich bei weichem, basischem Produkt erreicht[3]).

Wenn sonach die Produkte des Eisenhüttenbetriebes eine sehr bedeutende Verbrauchszunahme durch die fortgesetzten Bemühungen der Werke, die Beschaffenheit der Fabrikate vor allen Dingen gleichmäßig zu gestalten, erfahren haben, so hat es andererseits auch nicht an Neuerungen gefehlt, welche das gedachte Ziel nicht im Auge hatten, wohl aber auf Verbesserung einzelner Methoden und Werkzeuge einerseits, andererseits auf die Aufsuchung neuer Wege gerichtet waren.

Unter Ausscheidung des Unwesentlichen dürfte Folgendes zu bemerken sein.

Direkte Darstellung des schmiedbaren Eisens aus Erzen.

Diese Methode, unmittelbar aus Erzen ein nur schwach gekohltes,

1) Coal and Iron Trade Review 29. 8. 1891 Supplem. Österr. Zeitschr. 1891, p. 330.
2) Stahl und Eisen 1891.
3) Vergl. u. a. Stahl und Eisen 1891, 634.

sonst sehr reines Eisen, welches mithin ohne weiteres schmiedbar sein müßte, herzustellen, wurde bekanntlich im grauesten Altertum als alleiniger Weg der Eisenfabrikation betrieben und machte erst verhältnismäßig spät dem zwar umständlicheren, aber aus verschiedenen Gründen leistungsfähigeren Verfahren Platz, welches zuerst das Eisen als Roheisen aus den Erzen herausnimmt und dasselbe Roheisen dann wieder einem Frischprozeß auf Stahl oder Eisen unterwirft.

Trotzdem dieser Umweg über den Hochofen in der Neuzeit so vervollkommnet worden ist, daß die größten Leistungen sowohl in technischer als in ökonomischer Beziehung erreicht werden konnten, hat man in den letzten Jahrzehnten, nachdem die letzten der alten direkt arbeitenden Apparate (Rennfeuer oder Rennherde) längst vollkommen verschwunden waren, verschiedene Versuche gemacht, den direkten Weg zur Herstellung schmiedbarer Produkte aufs neue zu betreten.

Gewöhnlich war das Vorkommen weicher und reiner Eisenerze neben dem örtlichen Mangel an einem hinlänglich billigen, zum Hochofenbetrieb geeigneten Brennstoffe bei gleichzeitigem Vorhandensein eines zum vorgenannten Betrieb ungeeigneten, aber hinlänglich wohlfeilen Brennstoffs die Veranlassung zu den gedachten Versuchen.

Besonders waren es die Bezirke, wo Eisenerze ohne Kokeskohlen oder direkt zum Hochofenbetrieb verwendbare Brennstoffe, z. B. in waldreichen Gegenden oder in der Nähe mächtiger Braunkohlenlager auftraten, in welchen die ersten Anregungen zur Wiederbelebung der alten direkten Prozesse gegeben wurden.

Nach den ersten fruchtlosen Versuchen[1]) griff bekanntlich Will. Siemens den Gedanken der direkten Eisenreduktion wieder auf und versuchte, dieselbe unter Benutzung der seinen Namen tragenden Regenerativfeuerung zur Herstellung flüssiger Produkte zu benutzen. Später entstanden andere Ofenkonstruktionen z. B. der Rotator, in welchem halbfeste Luppen gemacht, nachdem in dem Kaskadenofen, in welchem flüssige Produkte erzielt werden sollten, nur Luppen unter Anwendung von Handarbeit entstanden waren[2]). Aus diesen Versuchen ging als Resultat nur die Entdeckung der Thatsache hervor, daß fester Kohlenstoff aus geschmolzenem Erz metallisches Eisen auszufällen vermöge; praktische Folgen hatten dagegen die Versuche nicht, so sehr sie das allgemeine Interesse in Anspruch genommen.

Das Einträuken der Erze in Roheisenbädern, welches Siemens gleichzeitig versuchte, ist kein direkter Prozeß mehr, sondern ein Frischen[3]), und wurde der Ausgangspunkt für die neuen Erzstahlprozesse.

1) Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde, Abt. I. p. 487.
2) Vergl. die Berichte über die Wiener Weltausstellung von Dürre, Kerpely u. A.
3) Wedding, Schmiedbares Eisen, p. 261. 273.

Fast gleichzeitig mit den Aufgaben der Siemens'schen Versuche wurden verschiedene amerikanische Vorschläge zur Ausführung des direkten Weges bekannt.

Blair wollte das Erz durch in Generatoren aus schlechten Brennstoffen erzeugtes Kohlenoxyd erhitzen und reduzieren, die gewonnenen Eisenschwämme aber in Roheisenbädern eintränken und lösen.

Die Versuche ergaben interessante Resultate bezüglich der Reduktionsvorgänge bei verschiedenen Erzen; zu einer dauernden allgemeinen Anwendung führten sie aber auch nicht[1].

Dasselbe war der Fall mit der Methode von Du Puy, welcher vorschlug, Erze mit Kohle oder Anthracit in Blechbüchsen zu packen und in Flammöfen zu reduzieren[2].

Die seitdem erfundene und ausgebildete Konverterfrischmethode von Thomas gab der herrschenden Fabrikation (Hochofen — Frischprozeß) neues Übergewicht und die Zeit der Versuche mit dem direkten Wege schien vorüber zu sein.

Trotzdem sind in den letzten Jahren neue Vorschläge gemacht, welche durch von Ehrenwerth eine ausführliche und kritische Besprechung erfahren haben[3].

Der Prozeß „Conley Lancaster" bedient sich hiernach eines Gasflammofens mit Regenerator (Siemens-Martinofen), an welchen Reduktionsräume von retortenartiger und muffelartiger Konstruktion stoßen, in welchen Eisenerz mit Brennstoff gemischt eingetragen und erhitzt werden soll. Nach geschehener Reduktion schiebt man den Inhalt in den Herd, der bereits ein Metallbad (Roh- oder Flußeisen) enthält.

Der Verfasser weist durch Rechnung nach, daß durch den direkten Prozeß 20—41 ^{kg} Kohle pro 100 ^{kg} Produkte gegenüber dem Hochofen und Martinofen erspart wurden, daß die Arbeitskosten ungefähr gleich, daß aber die Anlagekosten für den neuen Prozeß weit geringer seien und prognostiziert dem direkten Verfahren eine große Zukunft.

Ein anderes Verfahren, von Adams vorgeschlagen und von Howe besprochen[4], benutzt geheitzte Ofenschächte, ähnlich wie Appolt Kokesöfen konstruiert und über einen Herdschmelzofen errichtet, mit dem sie durch eine Sturzvorrichtung im Gewölbe in Verbindung stehen.

Der Apparat ist etwas kompliziert und dürfte hohe Anlage- und Unterhaltungskosten verursachen, wogegen die Reduktion und Schmelzung rasch verlaufen, die Brennstoffziffer mithin günstig ausfällt.

Eine dritte Methode, von Husgafvel, bezweckt in ähnlicher Weise wie es die alten Stück- oder Wolfsöfen gethan, in niedrigen Schachtöfen halb geschmolzene oder gesinterte Eisenluppen zu erzielen,

1) Wedding, Schmiedbares Eisen, p. 555; Stahl u. Eisen 1891, p. 112.
2) v. Kerpely, Bericht über die Pariser Ausstellung 1878.
3) Österr. Zeitschr. Berg. Hüttenw. 1892, p. 35. 359. 456. 545; Stahl u. Eisen 1891, p. 299.
4) Engin. Min. Journ. 1890, No. 20; Stahl u. Eisen 1891, p. 507.

um sie als Schrot oder an Stelle desselben in den Siemens-Martinbetrieb zu führen, für welchen es in Finland unmöglich war, Alteisen weiter zu beschaffen.

Die Resultate sind nicht sehr glänzend und besonders macht sich ein großer Eisenabbrand bemerklich, der die Schlacke unter Umständen (bei weichem Eisen) bis auf 30—35 % anreichert.

Günstiger ist die Entphosphorung, obschon immer noch 0.3—0.8 % bei den Eisenluppen nachzuweisen war; doch wurde im Martinofen hiervon fast die Hälfte bereits beim Einschmelzen abgeschieden, der Rest während des Endverlaufs der Charge.

Der Wert des Prozesses hängt wesentlich von dem Preis der Abfälle für den Siemensprozeß ab und wird erst positiv, wenn jener über den Roheisenpreis steigt.

Ein vierter Prozeß, der „Eamesprozeß", benutzt Naturgas als Brennstoff und bewirkt in Flammöfen sowohl die Reduktion als die Schmelzung des Eisens[1]). Er verbraucht sehr viel Brennstoff, erweist sich aber in Pittsburgh als konkurrenzfähig, weil Naturgas vorhanden ist und weil die Qualität des Produkts bewundernswert sein soll.

Roheisendarstellung durch Hochofenbetrieb einschließlich Kokerei und Holzverkohlung.

Die Roheisenerzeugung im Hochofen hat eine stetige Fortentwickelung auch da erfahren, wo die Brennstoffverhältnisse schwieriger sich gestalten. Durch Anwendung stärkerer Gebläse und durch entsprechende Verstärkung der Winderhitzung ist man zu immer größeren Produktionen und dadurch zu einer günstigeren Ausnutzung der Brennstoffe gelangt.

Da man den Hochofenbetrieb vielfach als Transportfrage auffaßt, ist man auch bemüht gewesen, bei der Anordnung der Anlagen die Bewegung der Materialien nnd Produkte so günstig als möglich einzurichten und jede gegenseitige Störnng des Ab- und Zuganges thunlichst auszuschließen. Bezüglich allgemeiner Erztransporteinrichtungen, Seilbahnen, Erzwagen, Erzdampfer sind neue Vorschläge gemacht, die eine gesteigerte Leistung herbeiführen sollen[2]).

Die Bezirke und Länder, in welchen der letztgenannte Gesichtspunkt am stärksten dominiert, sind noch immer England und Nordamerika, obschon auch die Werke des europäischen Kontinents, besonders Westdeutschlands, Belgiens und Frankreichs in der Bewältigung der Transportfrage den genannten Bezirken sich sehr genähert haben[3]).

1) Howe Metallurgy of Steel, Wedding; Stahl u. Eisen 1891, p. 111.
2) Stahl u. Eisen 1891, p. 114. 130. 185. 281. 367.
3) Dürre, Anlage u. Betrieb d. Eisenhütten II. 270. 370.

Man bevorzugt fast allenthalben die Ofenkonstruktion mit freiliegendem Schacht, der naturgemäß durch Bänder und Anker stark gerüstet sein muß. Hier und da mantelt man ihn in Blech ein oder giebt ihm, wie bei manchen niederrheinischen, belgischen und französischen Öfen ein schwaches Rauhgemauer, um die Leitungs- und Strahlungsverluste abzuschwächen [1]).

Das Gestell des Hochofens ist durchweg freigelegt und von allen Seiten möglichst zugänglich gelassen.

Die Zustellung ist teils die eines Sumpfofens mit kleinem Vorherd, teils die eines Tiegelofens mit geschlossenem Stich- und Schlackenauge. In beiden Fällen benutzt man vielfach eine mit Wasser gekühlte Schlackenform, deren Konstruktion von Lürmann herrührt [2]). Neu ist bei den letzten Hochofenzustellungen die gesteigerte Anwendung von unschmelzbaren Kohlesteinen als Baumaterial.

Dieselben sind s. Z. zuerst bei der Herstellung von Ferromangan in Vorschlag gebracht worden, weil Gestelle aus Quarz- und selbst aus Thonstein der hochmanganhaltigen Schlacke nicht zu widerstehen vermochten. Später gelangten sie in Bleischachtöfen zur Verwendung, wo man den untersten Teil der Ofenschächte mit denselben aussetzte.

Die Steine bestanden anfänglich aus Retortengraphit und brai sec oder künstlichem Asphalt von der Teerdestillation. Erst Burgers versuchte den teuren Retortengraphit durch aschenarmen Kokes zu ersetzen und stellte bereits 1885 einen Hochofen des Schalker Gruben- und Hüttenvereins damit zu.

Das Kühlen mit Wasser fällt ganz fort, der Gestellfassungsraum bleibt bis zuletzt erhalten und die Bildung sogenannter Eisensauen wird verhindert.

Eine Vorsicht verlangen die Steine bei der Inbetriebsetzung, da sie, wenn auch unschmelzbar, doch nicht unverbrennlich sind und beim Anblasen eines Hochofens durch einen festen Mörtelbewurf geschützt werden müssen, der sich schwer verschlackt und wieder durch neue Schlackendecken ersetzt wird [3]).

Auch Magnesia- und Magnesitsteine sowie Chromit sind als Hochofenzustellungsmaterialien verwendet worden uud gaben teilweise recht gute Resultate, obwohl die Beschaffenheit der angebotenen Steine nicht immer eine gleichmäßige zu sein scheint [4]).

Mit diesen verbesserten Zustellungsmethoden hängt auch eine neue Rüstung des Hochofengestelles zusammen, welche ebenfalls von Lürmann herrührt und darin besteht, das Gestell ganz und gar mit einem Blechmantel zu umgeben, um die Wärmeverluste zu vermindern.

1) Dürre, Anlage u. Betrieb d. Eisenhütten II. 136 u. ff.
2) Stahl u. Eisen 1891, p. 553. 675.
3) Stahl u. Eisen 1890, p. 112. 573; 1891, p. 692; Österr. Zeitschr. 1891 p. 277; Zeitschr. Ver. d. Ingen. 1891, p. 1099.
4) Stahl u. Eisen 1891, p. 643. 984.

Die Zugänglichkeit ist ebenfalls vermindert und die Einrichtung ist deshalb nur bei vorstehenden Zustellungen anwendbar[1]).

Bezüglich des Betriebes der Hochöfen und ihrer unmittelbaren Hilfsapparate ist nur zu erwähnen, daß man die Transportvorrichtungen zum Aufgeben sowie die Aufgebeapparate stetig vervollkommnet hat und sogar zu selbstthätigen Aufgebevorrichtungen übergegangen ist[2]).

Der Betrieb selbst bietet heute das Bild intensivster Ausnutzung der Zeit und wird nur noch durch die Rücksicht auf das verschiedene Verhalten der Erze bei der Reduktion beschränkt.

Wo gleichmäßiges und großstückiges Material von großer Reinheit vorliegt, erreicht man in der Produktion sehr bedeutende Zahlen, besonders in Nordamerika, wo 200 Tonnen Tagesproduktion und darüber nichts seltenes sind[3]).

Auch die ökonomisch wichtige Ziffer des Brennstoffverbrauchs erfuhr im allgemeinen mit steigendem Produktionsumfang eine Besserung, weil sich der Wärmewert des Hochofens selbst auf die größere Roheisenmenge günstiger verteilt. Auch trägt die verbesserte Winderhitzung wesentlich zur Brennstoffersparnis bei, wenn auch nicht geleugnet werden kann, daß unter bestimmten Verhältnissen eine hohe Windtemperatur den Kohlenaufwand zu steigern vermag. Jedenfalls wirkt eine hohe Gestelltemperatur günstig ein, da man, sobald nicht besondere Rücksichten es verbieten, mit strengflüssiger Schlackenzusammensetzung und dadurch in den meisten Fällen mit einer geringeren Schlackenmenge arbeitet. Man hilft sich dabei mit dem Mangangehalt der Erze, welcher eine immer größere Berücksichtigung als Flußmittel wie auch als Entschwefelungsmittel neben dem Kalk erfahren hat. Die Schlacken selbst werden außer zur Sanddarstellung zur Anfertigung von Schlackencement, Schlackensteinen und Schlackenwolle verwendet[4]).

Die Ansprüche der Roheisenverbraucher, besonders der basisch arbeitenden Flußeisenhersteller, haben die Hochofenwerke zu immer stärkerer chemischer Aufsicht des Betriebes gedrängt und aus dem Bemühen ist die immer größere Fähigkeit hervorgegangen, einen so kolossalen Apparat, wie es ein Hochofen mit Zubehör ist, mit nahezu wissenschaftlicher Genauigkeit zu betreiben.

Ein sehr wichtiges Hilfsmittel hierbei bilden die Winderhitzer oder die Vorrichtungen zum Vorwärmen der Gebläseluft. Im allgemeinen benutzt man vorherrschend steinerne Apparate, selbst in Bezirken, wo die Beschaffenheit des Staubgehalts der Hochofengase die Anwendung steinerner Apparate erschwert, z. B. in Oberschlesien.

1) Priv. Mitt.
2) Stahl u. Eisen 1891, p. 422. 465. 512. 684. 763; (D. R. P. 57 164).
3) Stahl u. Eisen 1891, p. 150. 343. 985.
4) Österr. Zeitschr. 1891, p. 333; Iron and Coal trade rewiew 1891, 42; Berg- u. Hütt. Zeitg. 1891, p. 101; Dinglers Journal 279, 69.

Durch vermehrte Wasch- und Reinigungsvorrichtungen gelingt es, die Gase in höherem Maße als bisher von dem Staubgehalt, namentlich den Metalloxyden, zu befreien und dadurch die Ursachen der Verstopfungen und anderer Störungen des Winderhitzerbetriebes zu beseitigen.

Was die Konstruktion der Apparate selbst anlangt, so haben seit mehreren Jahren sowohl die Cowper-Apparate, als auch die neben denselben verbreiteten Whitwell's [1]) einige Veränderungen erfahren, welche bei den ersteren wesentlich auf größere Sicherheit des Steinversatzes im Innern, bei den anderen auf eine Vergrößerung der Heizfläche sowie auf praktische Verankerung hinauslaufen [2]).

An neuen Apparaten ist im Vorjahre nur ein von Foote konstruierter Winderhitzer bekannt geworden, welcher für das Gitterwerk einen anderen Steinverband vorschlägt [3]).

Weitere Sorge widmet man den Ventilen und Verschlüssen der Apparate, welche thunlichst leicht beweglich und sicher gegen Explosionen eingerichtet sind, ebenso der Frage vollständigster Gasverbrennung innerhalb der Apparate unter Anwendung erhitzter Windströme. Die Temperatur des erhitzten Windes selbst ist bis 900^0 gesteigert worden, obschon der Regel nach nicht so weit gegangen wird, wenn nicht besondere Gründe dafür sprechen [4]).

Es bleibt zu untersuchen, ob nicht Wind in rotglühendem Zustand im Ofen selbst Oberfeuer und eine größere Produktion von Kohlenoxyd hervorruft, welche ihrerseits den Brennstoffverbrauch vergrößern muß. Die Vermutung, daß sehr heißer Wind leichtere Brennstoffe, z. B. Holzkohle und poröse Kokes zu früh entzündet, ist von Praktikern vielfach ausgesprochen und würde im allgemeinen die bekannte Folgerung aus englischen Erfahrungen bestätigen, daß mit steigender Temperatur des Windes die Brennstoffersparnisse für gleiche Temperaturabstände immer kleiner werden [5]).

Eine besondere Berücksichtigung verdienen die Verbesserungen der Kokesdarstellung für den Hochofenbetrieb.

Die seit mehreren Jahren angestrebte bessere Ausnutzung der Gase des Destillationsprozesses ist stetig weiter entwickelt worden und bewegte sich wesentlich in zwei Richtungen;

a) Gewinnung von Nebenprodukten, Teer, Ammoniaksalzen, neuerdings Benzol aus den abziehenden Dämpfen und Gasen [6]).

1) Vergl. Dürre, Anlage u. Betrieb der Eisenhütten I. 334, II. 217.

2) Vergl. die Apparate von Lürmann (D. R. P. 42579, Zusatz zu 42051, Stahl u. Eisen 1887, p. 622; Dinglers J. 266. Bd. p. 59) und Macco (D. R. P. 48119, Zeitschr. Ver. d. Ing. 1888, p. 180).

3) D. R. P. 55078; Stahl u. Eisen 1891, p. 242.

4) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, p. 81.

5) Zeitschr. (Wochenschr.) Ver. d. Ing. 1879, 48.

6) Vergl. u. a. Dürre, Anlage u. Betrieb der Eisenhütten I. 267; dann A. Hüssener, Stahl u. Eisen 1883, p. 397, dann noch p. 15. 564. 565. 637;

b) Vollkommenste Verbrennung der übrig bleibenden permanenten Gase: in den Heizkanälen der Öfen selbst durch hocherhitzte Luft, unter den Dampfkesseln der Anlage dagegen in gewöhnlicher Weise.

Zu der Teer- und Ammoniakgewinnung trat später die Isolierung des Benzols nach einem im Prinzip bekannten, doch in der Ausführung geheim gehaltenen Verfahren.

Für die Beschaffenheit des Kokes erwies sich die Steigerung der Ofenheizung durch Vervollkommnung der Gasverbrennung sehr vorteilhaft.

Von Dr. Otte war schon früher die Vorwärmung der Verbrennungsluft für die Kokesofengase angeregt worden [1]), erhielt aber erst nach Verbreitung der Destillatgewinnung vollste Bedeutung, weil der nunmehrige Verkokungsprozeß eine höhere Temperatur in den Öfen verlangte und die permanenten Gase, welche die Kondensatoren- und Absorptionsapparate verließen, sehr viel schwieriger in Brand zu bringen und zu erhalten waren.

Man half sich durch Vorwärmen in Winderhitzer ähnlichen Apparaten, bis von Bauer und Hoffmann die Verbindung eines Kokesofens mit einem Siemens'schen Regeneratorensystem in Vorschlag brachten und Gas wie Luft erwärmten.

Später, als Dr. Otto die Hofmann'schen Patente erworben hatte, beschränkte man sich auf Verwärmung der Luft allein und erzielte ebenso gute Resultate bei einfacherer Bauart. Das Regenerativsystem ist auf nahezu alle Konstruktionen anwendbar, wird aber vorwiegend mit Coppéeöfen verbunden.

Über die Leistungen der Öfen mit und ohne Regeneration der Wärme macht Deicke ausführliche Mitteilungen [2]), auf die verwiesen werden muß.

Neuerdings macht der Semet- und Solvay-Ofen mit doppelten Wandkanälen viel Aufsehen und wird sehr gelobt. [3])

Die Einstampfmethode von Quaglio, um schwachbackende Kohlen in ihrem Verhalten zu verbessern, wird nunmehr in Oberschlesien und an anderen Orten im größten Maßstabe durchgeführt. [4])

Im Anschluß an die Kokerei sei noch erwähnt, daß auch die Holzverkohlung unter Gewinnung von Destillaten (Essig- und Holzgeist) in größerem Maßstab sowohl in Europa wie in Amerika betrieben wird. Die Verkohlung erfolgt in mit Teer und Holzabfällen geheizten eisernen Gefäßen oder in ummauerten Meilern (Pierce's Prozeß); die Holzkohlen sind in der Beschaffenheit etwas geringer

---

Österr. Zeitschr. 1883, p. 611; Dingler 1883, IV. 524; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1883, p. 453 u. s. w.

1) Dürre, Anlage u. Betrieb der Eisenhütten I. 258 u. a. a. O.
2) Preuß. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1891, XXXIX. 205.
3) D. R. P. 18935; Dingler 1883, II. 212.
4) D. R. P. 36997 u. 39512; Dingler 270, p. 104.

als die durch gewöhnlichen Meilerprozeß hergestellten [1]), aber auch wohlfeiler, so daß z. B. ihre Verwendung im Hochofenbetrieb sich günstiger als die der Meilerkohle stellt.

Darstellung des schmiedbaren Eisens.

Von den verschiedenen hierher gehörenden Arbeitsmethoden haben die auf die Herstellung von geschweißtem Produkt gerichteten an Wichtigkeit gegenüber den auf Gewinnung flüssiger Produkte abzielenden sehr verloren, nachdem es an vielen Orten gelungen ist, den Letzteren die Eigenschaft zu geben, welche das geschweißte Produkt auszeichneten: Schweißbarkeit und bequeme Bearbeitbarkeit.

Wenn man diesem Erfolg gegenüber stellenweise immer noch an der Fabrikation von Schweißeisen festhält, so liegt dies eben daran, daß nicht überall ein durchaus weiches und schweißbares Flußeisen herstellbar ist und daß daher noch immer Nachfrage nach Schweißeisen besteht. Auch gestatten die Schweißeisenprozesse die Verwendung solcher Roheisensorten, welche sich wegen ihrer Zusammensetzung für die Flußeisenprozesse nicht gut eignen.

Dann spielt auch die Brennstoffrage eine gewisse Rolle hierbei, obschon nur eine zusätzliche. Ein billiger zur Flammen- oder Gasfeuerung geeigneter Brennstoff erleichtert den Entschluß sehr, Schweißeisenprozesse beizubehalten.

Schweißeisen wird heut fast ausschließlich im Puddelofen dargestellt [2]), indem das eingeschmolzene Roheisen unter der darüber hinziehenden oxydierenden Flamme oder Feuerung gerührt wird. Es verdickt sich nach und nach, geht durch einen stahlartigen Zustand in den des weichen Eisens über, und erscheint als lockeres Haufwerk fester Eisenkrystalle, welches durch weitere Handarbeit in Ballen oder „Luppen" geteilt wird, die dann herausgezogen abgeschmiedet und zu Flachstäben ausgewalzt werden. Man ist bemüht gewesen, diesen Betrieb intensiver und dadurch vorteilhafter zu gestalten, daß man Gasfeuerung und Regeneration anwandte und Doppelherde einrichtete, um gleichzeitig zwei Hitzen oder Einsätze zu behandeln.

Es sind namentlich zwei Konstruktionen bekannt geworden, welche in dieser Hinsicht Vorzügliches geleistet haben und noch leisten. Die eine ist der Regenerativdoppelofen von Springer, in welchem die zwei Herde nebeneinander liegen und von dem Feuer in abwechselnder Richtung getroffen werden.

Der jedes Mal vom Feuer getroffene Herd enthält das einge-

1) Nach Privatmitteilungen und Journ. Analytic u. appl. Chemistry V. No. 5, Mai 1891.

2) Vergl. Lehrbücher u. a.; Dürre, Anlage u. Betrieb der Eisenhütten, III. 226.

schmolzene Roheisen, in welchem die Operation beginnt, während der andere Herd mit neuem Roheisen besetzt worden ist.

In ersterem wird gepuddelt, in letzterem eingeschmolzen und das Feuer kann erst gewendet werden, wenn beide Operationen beendet sind. Dann beginnt das Puddeln im zweiten, das Einsetzen und Schmelzen im ersten Herd.

Wegen dieser gegenseitigen Abhängigkeit hat der Ofen vielfach eine schlechte Ausnutzung der Wärmespeicher, hat sich aber besonders für Braunkohlenheizung bewährt[1]).

Bessere Erfolge hat ein drehbarer Doppelpuddelofen von Pietzka gezeigt, welcher mit festliegender Feuerung arbeitet. Die beiden gleich großen und nebeneinander liegenden Herde ruhen mit ihrem ganzen Gerüst auf einem hydraulischen Druckkolben und können abwechselnd unter leichter Senkung und Hebung, der eine mit der Feuerungsanlage, der andere mit der Esse in Verbindung gebracht werden, während das Feuer fortwährend gleiche Richtung behält.

Der Betrieb hat manche Vorteile gegen die ältere Handhabung des Puddelprozesses ergeben; ob er indes im stande sein wird, das vollständige Eingehen des Puddelns aufzuhalten, ist nicht vorauszusehen[2]).

Man kann den Ofen auch zur Herstellung von Martinflußeisen benutzen, sobald auch der zweite Herd genügende Hitze hat.

Die Darstellung des Flußeisens erfolgt sonst vorwiegend mittels des Konverters, demnächst im Flammofen, während die übrigen Darstellungsprozesse zurückstehen.

In größter Verbreitung unter den Konverterprozessen ist heute der Thomasprozeß oder das Windfrischen auf basischem Futter, welches, in England erfunden, doch hauptsächlich in Deutschland ausgebildet worden ist.

Das Bessemern oder Windfrischen auf saurem Futter ist namentlich in den Erzbezirken vertreten, die über phosphorfreies Material verfügen, z. B. Cumberland, Bilbao, Mittelfrankreich, Nordamerika und einzelne Bezirke anderer Länder, und ist gegen früher ziemlich unverändert geblieben[3]).

Bei dem basischen Verfahren benutzt man jetzt wohl allgemein den gebrannten Dolomit, mit entwässertem Teer angeknetet, als Futtermittel. Dasselbe hält im Boden bis 50, im übrigen Teile des Konverters oder Frischgefäßes bis 150 Sätze oder Hitzen aus.

Das Roheisen mit 2—3 $^0/_{00}$ Phosphor muß möglichst schwefelfrei oder siliciumarm, dagegen manganhaltig sein.

---

1) D. R. P. 19056; Stahl u. Eisen 1883, p. 486; Dingler 1883, I. p. 329.
2) D. R. P. 40218. 42575; Glaser, Ann. 1888, 169; Stahl u. Eisen 1888, 418; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1888, 240.
3) Vergl. die Lehrbücher.

Zur Entschwefelung des Roheisens sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, aus denen das Verfahren von Hörde, bestehend in einem Zusatz flüssigen Ferromangans zum flüssigen Roheisen, worauf sich oberflächlich Schwefelmangan ausscheidet, das meiste Aufsehen gemacht hat[1]).

Das Roheisen wird sehr heiß im Kupolofen umgeschmolzen und verblasen. Am Ende des Verfahrens setzt man wie beim Betrieb auf saurem Futter Ferromangan zu, gießt dann die sehr reichliche Schlacke besonders ab, dann das Metall.

An die Stelle des Ferromangans bei den Konverterprozessen ist in neuerer Zeit der direkte Zusatz von Kohlenstoff getreten.

Dieses Darby'sche Rückkohlungsverfahren durch Kohlenstaub[2]), welches vor einigen Jahren auf den Werken des Phönix erworben und zur Ausführung gebracht worden ist, hat günstige Resultate ergeben, ist aber in seinem Erfolg von der Zuverlässigkeit des Arbeiters außerordentlich abhängig, da sich maschinelle Bewegungen bei dem Zuführungsapparat als unpraktisch erwiesen haben.

Die Absorption der kohligen Substanz geschieht unmittelbar bei der ersten Berührung mit dem geschmolzenen Flußeisen und hängt wesentlich von dem richtigen Verhältnis zwischen der Zuführung des Kohlungsmittels und der Eisenstromstärke sowie der Trichteröffnung ab[3]).

Die Schlacke des basischen Verfahrens wird jetzt meist direkt zu Düngerpulver verwendet und haben die meisten Werke umfangreiche Schlackenmühlen angelegt. Das früher zur Kalkphosphatgewinnung vorgeschlagene Scheibler'sche Verfahren ist wenig oder gar nicht mehr in Anwendung, ebenso die Teilung der Schlacken in einen phosphorreichen, eisenarmen, zur Düngerverwendung bestimmten und in einen phosphorarmen und eisenreichen, zur Rückgabe auf den Eisenhochofen bestimmten Anteil[4]).

Die Flußeisendarstellung im Gasflammofen fährt fort, sich zu entwickeln. Das längst bekannte Verfahren besteht darin, auf meist basisch zugestelltem Herd Roheisen mit Abfällen von schmiedbarem Eisen (Enden und Ausschuß etc.) zu entkohlen und gegen das Ende Erz oder Hammerschlag zuzusetzen, ersteres oft in Form von Erzbriquets (durch Roheisen verkittetes und in Formen gebrachtes Erzklein). Anstatt wie früher das Schrot oder die Abfälle sowie das Erz in Portionen dem Roheisenbade zuzusetzen und jedesmal das völlige Eingehen der Sätze abzuwarten, besetzt man jetzt den Ofen

1) D. R. P. 54976.
2) Stahl u. Eisen 1890, p. 920.
3) Engin. Min. Journ. 1890, Vol. 50, No. 17; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, p. 5.
4) D. R. P. 34416; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, p. 1881; Stahl u. Eisen 1886, p. 687; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1886, p. 460; Dinglers Journ. 202, p. 400.

auf einmal mit dem ganzen Satze und schmilzt energisch ein, wobei man bis über 4 Sätze in 24 Stunden macht.

Behufs Rückkohlung wendet man wie bei dem Konverterbetrieb neben Ferromangan neuerdings auch Kohlenzusätze an, welche entweder in das Flußeisenbad einrieseln gelassen werden, wie bei dem Konverterbetrieb, oder dadurch wirken, daß man das Flammofenflußeisen aus dem Ofen durch einen Kohlenstaubstrom filtriert.[1]) Ein Aluminiumzusatz verteilt alsdann die Blasen gleichmäßig.

Betreffs der Bauart der Öfen ist das Patent Batho, die Freilegung der Regeneratoren[2]), immer weiter ausgebildet worden und in Verbindung mit geblasenen Generatoren und isoliert hochstehendem Ofen zum Ausgangspunkt neuer Anlagen geworden.

Das von Friedr. Siemens früher aufgestellte Prinzip der freien Flammenentfaltung ist ebenfalls bei neueren Flußeisenöfen durch Höherlegen der Gewölbe berücksichtigt worden; es haben sich dadurch ökonomische Vorteile ergeben[3]).

Bezüglich der Wirkung von Aluminiumzusätzen bei Stahl- und Eisenfabrikaten haben sich folgende Erscheinungen feststellen lassen:

1) Sinken des Schmelzpunktes um 300°, so daß Überhitzen unnötig,
2) Dünnflüssigwerden der Schmelze — Ausfüllen der Form,
3) Dichtheit des Gusses,
4) Keine Blasen,
5) Höhere Festigkeit.

Man giebt gewöhnlich 0.3—2 ‰ Zusatz, wogegen für 1—4 nur 0.3—0.7 ‰ nötig sind[4]).

In bezug auf sonstige Zusätze zu Flußeisen sind neue Erfahrungen von Bedeutung nicht aufgetreten.

Was nunmehr die übrigen Darstellungsprozesse des schmiedbaren Eisens anlangt, so ist nichts neues zu erwähnen.

Hinsichtlich der Formgebung ist über die gegenwärtigen Walzwerkseinrichtungen zunächst zu bemerken, daß die Vorbereitungsgerüste meist 2 Walzen enthalten und mit Reversiermaschinen betrieben werden. Der Walzendurchmesser ist im allgemeinen von 0.6 bis 1.1 ^{m} vergrößert, wobei die Dimension des Arbeitsstückes um $^1/_8$ bei jedem Durchgang vermindert werden kann.

Die entsprechende Maschine hat bei $5^1/_2$ Atm. Dampfspannung 1.3 ^{m} Zylinderdurchmesser, 1.5 ^{m} Hub und 2 bis 3 f. Umsetzung, so daß für die Walzen selbst 120 bis 130 Touren in der Minute herauskommen.

1) Engin. Min. Journ. 1890, 50, No. 2; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1890, 299.
2) D. R. P. 21698, 1883.
3) Privatmitteilungen.
4) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1891, p. 150.

Als Maschinensysteme funktionieren Kombinationen von einem vertikalen und einem horizontalen Cylinder, sowie von drei Cylindern, nachdem diese letzteren stärkere Expansionsgrade anzuwenden gestatten.

Um Brüche im Bewegungsmechanismus der Zuführungsrollen beim Bewegungswechsel möglichst zu vermeiden, empfiehlt sich außer besonders sorgfältiger Konstruktion auch noch der Antrieb der Rollen durch Riementransmission, da die Riemen beim Umsteuern anfangs schleifen und deshalb eine allmähliche Umkehrung der Bewegung erzielen.

Als Scheren benutzte man vielfach Wasserdruckapparate, die von Dampfkolben betrieben werden, deren Bewegung direkt auf einen hydraulischen Kolben von geringer Oberfläche übertragen wird. Der im umgekehrten Verhältnis der Kolbenflächen gesteigerte Druck (bis 500 Atm.) treibt die Scherenschneide.

Derselbe Mechanismus wird für Pressen und Hebevorrichtungen neuerdings viel angewendet, da er die Accumulatoren, Leitungen und Ventile der gewöhnlichen hydraulischen Anlagen entbehrlich macht, deren Instandhaltung bei hohem Druck sehr kostspielig ist.

Eine besondere Regulierung der Geschwindigkeit des Dampfkolbens durch die des Wassers, wodurch eine größere Anzahl von Schnitten möglich ist, hat die praktische Brauchbarkeit der Einrichtung erhöht.

Die Fertigwalzgerüste enthalten meistens 3 Walzen von bis 800 ^{mm} Durchmesser, welcher zur Herstellung von Doppel-T-trägern von 400 ^{mm} Höhe und 16 ^{m} Länge reicht.

Das beliebteste Trio- oder Dreiwalzensystem ist das mit fester Mittelwalze und sowohl vertikal als horizontal verstellbarer Ober- und Unterwalze, deren Druckschrauben mittels Zahnräderumsetzungen von der Hüttensohle aus gesteuert werden können.

Es sind 3—4 Gerüste solcher Walzen erforderlich, um die genannte Trägergröße herzustellen.

Für Bleche kommt wohl auch das Triosystem mit mittlerer Schleppwalze (nach Lauth) zur Verwendung, ebenso für Universaleisen.

Aufgehängte und bewegliche Walzentische erleichtern die Arbeit; ebenso werden die Öfen mit maschinellen Vorrichtungen beschickt und entleert, nachdem es als vorteilhaft erkannt worden, größere Blöcke zu verarbeiten[1]).

Bezüglich des Schrägwalzverfahrens von R. Mannesmann-Remscheid, welches berechtigtes Aufsehen bei seinem ersten Erscheinen gemacht und zahlreiche Besprechungen theoretischer und technischer Natur hervorgerufen hat[2]), ist neuerdings einzelnes bekannt geworden.

---

1) Stahl u. Eisen 1890, 1041; Österr. Zeitschr. 1891, 17. (R. M. Däten.)
2) Dürre, Anlage u. Betrieb der Eisenhütten III. 678. 823.

was die Voraussicht bestätigt, daß nur unter Anwendung sehr großer Kräfte und nur bei ganz homogenem Material (bester weicher Tiegelstahl, Aluminium und Aluminiumlegierungen, Deltametall, dichte Bronze und ähnliches) das Ziel sich erreichen lasse[1]).

Schließlich mag noch auf ein Verfahren hingewiesen werden, endlose Stahl- und Eisenbleche aus flüssigem Metall herzustellen.[2])

Metallurgie des Bleies.

Im Bleihüttenwesen sind wenig hervorragende Neuerungen zu verzeichnen. Das Rösten wird bei der gewöhnlichen Bleiarbeit (Röstreduktionsarbeit) fast ausschließlich auf Fortschauflungsöfen vorgenommen. Das Schmelzen geschieht in Schachtöfen verschiedener Profile unter Benutzung von Kohlesteinen als Zustellungsmaterial und unter Zusatz von Betriebsabfällen aller Art. Das resultierende Werkblei wird zur Entsilberung gegeben (s. Metallurgie des Silbers), während der kupferhaltige Bleistein teils wieder geröstet und verarbeitet, teils in besonderer Konzentration angereichert und als Kupferstein zu einer anderen Arbeit abgegeben wird.

Das aus der Entsilberung hervorgehende Armblei wird in verschiedener Weise raffiniert, je nach dem Gang des Entsilberungsverfahrens, während aus den Raffinierabfällen, den Abstrichen Antimonial oder Hartblei hergestellt zu werden pflegt[3]).

Bezüglich des Röstreaktionsprozeßes, d. h. der Flammofen- oder Herdarbeit ist ebenfalls neues nicht bekannt und die diesen Prozeß betreibenden Werke arbeiten in alter Weise, zum Teil mit verbesserten Heizeinrichtungen weiter.

Von speziellem Interesse ist vielleicht eine Mitteilung von Dewey[4]). Derselbe bespricht einen als Iumboofen bekannten Bleiherd, der vom schottisch-amerikanischen Herd vielfach abweicht, zwei Herde enthält, deren gegenseitiges Verhältnis aus der deutschen Wiedergabe nicht recht ersichtlich ist.

Die reichen Schlacken des Verfahrens (Röstreaktionsprozeß) gelangen mit Rauch, oxydiertem Erz u. s. w. in den Schlacken- und Rauchschmelzofen und werden auf metallisches Blei und weißem Flugstaub (als Farbstoff benutzt) verarbeitet.

---

1) Revue universelle, July 1890, p. 111; Berg- u. Hütten-Ztg. 1891, p. 43.
2) Zeitschr. Ver. d. Ing. 1891, p. 1319.
3) Vergl. Jern Kontorets Analer 1890, 147 und Berg- u. Hütten-Ztg. 1891, 55 (Betrieb zu Friedrichshütte, O.-S.); dann Berg- u. Hütten-Ztg. 1891, p. 108 (Betrieb zu Przibram).
4) Transact. Amer. Instit. Min. Eng. 1890; Berg- u. Hütten-Ztg. 1891, 5; Zeitschr. Ver. d. Ingen. 1891, 1054 (Schnabel).

Weit bedeutungsvoller dürfte ein von Dr. Rösing-Berlin angegebenes Verfahren sein, wonach das durch ein Rohschmelzen erhaltene Werkblei in einer basisch ausgekleideten Bessemer- (vielmehr Thomas-)birne verarbeitet wird und neben zurückbleibendem Reichblei silberarme (0,0036 %) Glätte in stark erhitzem dünnflüssigen Zustande liefert, welche entweder durch Kohle zu reinem Blei reduziert werden oder im Kontakt mit vorgewärmtem oder umgeröstetem Bleiglanz Werkblei geben kann.

Es entstehen folgende Einzelarbeiten:

A. Verblasen in der Birne.

1. Von Werkblei zur Gewinnung von (reiner) Glätte und Reichblei;

2. Von Reichblei zur Gewinnung von (unreiner) Glätte und bleiischem Silber;

3. Von unreinem silberfreiem Blei zur Gewinnung von Raffinatblei.

B. Reduktion reiner Glätte durch Kohlenstoff zur Gewinnung von Kaufblei.

C. Verarbeitung von Bleiglanz mit geschmolzener Glätte zur Gewinnung von Werkblei.

Nach dem Gelingen von Laboratoriumsversuchen wurden Versuche mit bis 6000 kg in Friedenshütte O/S. abgeführt und fünfzehn Minuten mit 1¼ Atm. Druck geblasen.

Das nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzte Blei lieferte Glätte von über 1200° in großer Dünnflüssigkeit.

Das bei Versuchen mit unreinem zinkischem Armblei in wenig Minuten erblasene Raffinatblei war von vorzüglicher Beschaffenheit und enthielt nur 0,0066 % andere Metalle [1]).

Metallurgie des Goldes.

Auf diesem Gebiete herrscht fortdauernd eine rege Thätigkeit in der Vervollkommnung und Verbesserung älterer, sowie der Aufsuchung neuerer Gewinnungswege.

Der steigende Goldbedarf und die Einsicht von der Größe früherer Verluste treiben zur thunlichsten Ausbildung der Golddarstellung.

Was z. B. die Amalgamierprozesse mit gediegenem Gold, sogenannt „freiem“, anbelangt, so ist man bemüht, durch Verbesserungen in den Aufbereitungsapparaten die Bildung von nicht

1) Cirkular der Firma M. Förster, Berlin W., Kurfürstendamm 128, Eigentümerin der Patente.

amalgamierfähigem Gold zu vermeiden, welches schließlich vom Waschwasser mitgeführt wird, nachdem es längere Zeit in den verschiedenen Rückständen versteckt war [1]).

Dadurch wird für die Verarbeitung der goldführenden Erze eine Grenze der Rentabilität gesetzt, die höher liegt, als wenn die Erze auf andere Weise z. B. durch einen Verbleiungsprozeß verarbeitet werden könnten. Diesen mechanischen Verlusten gesellen sich nun die Verluste zu, welche bei den verschiedenen Extraktionsprozessen entstehen, die für kiesige Amalgamationsrückstände sowie die goldführenden Kiese in Anwendung sind.

Namentlich ist es die chlorierende Röstung, welche zu solchen Verlusten Veranlassung giebt. Dieselbe wird angewendet, wenn die Erze Silber, Kalk und Magnesia enthalten oder wenn man das eingeschlossene Gold dem Chlor der Plattner'schen Methode zugänglicher machen will.

Gold verflüchtigt sich bei Erhitzung über seinen Schmelzpunkt hinaus, wogegen bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkt eine Verflüchtigung nicht vorkommt [2]), wohl aber mechanisch durch zu starken Zug Goldteilchen fortgerissen werden.

Diese von Plattner nicht beobachtete oder übersehene Goldverflüchtigung bei chlorierender Röstung ist, nachdem Küstel, Aaron und Stetefeldt die Thatsache zuerst nachgewiesen, neuerdings durch Christy genauer untersucht worden [3]).

Der Goldverlust wächst hiernach mit der Zeitdauer der Röstung und mit der Temperatur und betrug z. B. nach 6 Stunden über 8/00 des Gesammtgehaltes an Gold.

Auch über das Verhalten des Goldes in einer Chloratmosphäre bei verschiedener Temperatur hat Christy eine Reihe von Versuchen gemacht und erhielt interessante Resultate, sodaß die Verflüchtigung des Goldes in den chlorierenden Röstprozessen als Chlorverbindung nicht mehr zweifelhaft ist.

Diese Chlorverbindung ließ sich nicht kondensieren, sondern nur nach Zerstören des Chlors (z. B. durch SO_2 und H_2O) erhielt man Goldniederschläge.

Die chlorierende Röstung von Golderzen muß hiernach nur bei sehr niedriger Temperatur ausgeführt und durch Proben fortwährend überwacht werden.

1) Schulz, Neues aus der Aufbereitung, Zeitschr. Ver. d. Ing. 1891, 848; Schnabel, ebenda 420; sowie die Lehrbücher: Lock, Practical Gold Mining 1889; Eissler, Metallurgy of Gold, 3. edit. 1891; Egleston, Silver, Gold a Mercury in the Unit. States etc. S. a.: Verh. Ver. Beförd. Gewerbfleiß., März 1891; Pester Lloyd 24, II. 1891; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 222.

2) Plattner, Metall. Röstprozeß 1856.

3) Transactions Amer. Instit. Min. Engin. Birmingham Meeting 1888; Zeitschr. Ver. d. Ing. 1891, 392.

Bezüglich der Chloration selbst sind mehrere neue Methoden aufgetaucht, welche verschiedene Beurteilung erfahren haben.

Namentlich hinsichtlich des von einigen Erfindern bei der Prozedur selbst angewendeten Druckes gehen die Ansichten auseinander und Einzelne, welche früher Druck anwandten, sorgen jetzt für recht gesättigte Chlorlösungen und haben den Druck abgeschafft.

Zu erwähnen sind heut besonders die Methoden von Thies, Newbery-Vautin und Pollock[1]).

Die Erstere besteht darin, das geröstete Erz mit Wasser zu einem Brei anzurühren, dann Chlorkalk und Schwefelsäure zuzusetzen und die Tonne zu verschließen. Nach längerer Einwirkung stürzt man den Inhalt in Filterkästen, wäscht die Rückstände aus und fällt das Gold im Filtrat durch Ferrosulfat metallisch aus; besonders eignet sich das Verfahren für angereicherte Kiese.

Die jetzige Methode von Newbery-Vautin arbeitet ebenfalls ohne Druck, während die ältere mit Druckluft von vier Atm. betrieben wurde, aber Vorteile nicht ergeben hat.

Die Erze kommen in ein Gefäß unter Zusatz von Chlorkalk und einem unbekannten Zersetzungsmittel (vielleicht ein Bisulfat), worauf Wasser zugelassen und das Gefäß verschlossen wird. Dasselbe wird dann so lange in Rotation versetzt, bis alles Gold gelöst ist.

Man filtriert nicht, sondern klärt, und pumpt dann die Lauge in die Fällgefäße.

Das Verfahren von Pollock führt die Chloratien unter hydraulischem Druck aus und ist erst probeweise in Glasgow in Anwendung.

Nach erfolgter Röstung im Fortschauflungsofen gelangt das Erz in ein rotierendes, zuerst mit Natriumsulfat besetztes Gefäß von Stahl, das durch einen Überzug von vulkanisiertem Kautschuk geschützt ist. Nach Zusatz von Chlorkalk wird Druckwasser eingeführt, bis ein bestimmter Druck erreicht und die Luft vollständig ausgetrieben ist.

Nach genügender Rotation wird der Inhalt in ein Filtergefäß gestürzt, das überschüssige Chlor in gelöschten Kalk geleitet und das Gold aus der Lauge ausgefällt.

Interessant ist ein von Molesworth vorgeschlagenes Verfahren, bestehend in einem Rösten goldhaltiger Kiese in eisernem Cylinder, auch außen von Feuergasen umspült, in welchen Gemische von Luft und NO_2 (Stickstoffhyperoxyd) eingeführt werden. Es wird angegeben, daß man hierdurch eine schnelle und vollständige Entschwefelung bis 1,25—1,5 $/_{00}$ bewirke[2]).

Der Ersatz der beweglichen Röstöfen durch Fortschauflungsöfen wird noch durch folgende Mitteilung begründet:

1) C. Schnabel in Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 418.
2) Mining Journ., 1891, 61. 945; Chemikerztg. 1881, Rep. p. 262.

Nach J. H. Burfeind[1]) ist die Alaska Treadwell Gold Min. Co. zu Douglas Island infolge vieler Versuche dahin gelangt, den Chlorierungsprozeß in einfachster Form anzuwenden und u. a. die Brückner- und Spencer-Öfen durch gewöhnliche Fortschauflungsöfen zu ersetzen.

Die resultierenden Laugen werden durch Eisenvitriol gefällt, was mit keinem der neuerlich behaupteten Übelstände verbunden ist und alle vorgeschagenen Neuerungen an Einfachheit und Sicherheit übertrifft.

Sonst ist nur noch Schwefelwasserstoff in Frage zu stellen, der sogar schneller wirkt, aber giftig, von lästigem Geruch und schwer zu beschaffen ist.

Die Hauptschwierigkeit bleibt die Röstung, welche oft ohne erkennbare Ursache Veranlassung zu enormen Verlusten giebt — sowohl durch Verflüchtigung als durch Goldrückhalte in den Laugerückständen.

Man glaubt, daß die Röstung mit NaCl nicht zu weit getrieben werden dürfe.

— — —

Metallurgie des Kupfers.

Eigentliche Neuerungen in der Darstellung des Kupfers haben die letzten Jahre nicht gebracht, da die elektrolytische Kupferextraktion Resultate bis jetzt nicht gezeitigt hat[2]) und andere Vorschläge und Kombinationen ebenfalls noch keinen dauernden Erfolg gegeben haben.

Von dem Verfahren von Perino, aus schwefelhaltigen Erzen das Metall durch Erhitzen mit salpetersaurem Eisenoxyd als Sulfat in Lösung zu bringen und dann mit Eisen auszufällen[3]), sind technische Resultate nicht bekannt geworden. Die übrigen Extraktionsprozesse verlaufen wie früher und betreffen meist kupferhaltige Kiese.

Der Betrieb von Rio Tinto etc. in der spanischen Provinz Huelva geschieht für die ärmeren Erze gewöhnlich auf nassem Wege mit oder ohne Zuhilfenahme eines Röstprozesses. Nur Erze mit über 4 % Kupfer werden unter Kupfersteinbildung auf trockenem Wege verarbeitet[4]).

1) Engin. Min. Journ. 1891, 51. 446; Österr. Zeitschr. 1891, 309.

2) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 222. 303. 339; D. R. P. 58135; Dingler 281, 86; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 460.

3) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1888, No. 20; 1889, No. 6; Zeitschr. Ver. d. Ing. 1889, 999.

4) L. de Launay, Annales des Mines 1889, p. 491; Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1891, p. 1000.

Die Anwendung von angesäuertem Eisenchlorid als Angriffsmittel für ungeröstete geschwefelte Erze, sowie andere zusätzliche Verbesserungen sind von J. Deby empfohlen und versucht worden[1]).

Eine eigentümliche Extraktionsarbeit hat sich W. Stahl, Niederfischbach, sichern lassen[2]). Sie betrifft die Bearbeitung von kupfer-, schwefel-, mangan- und magnesiahaltigen Spateisensteinen durch chlorierende Röstung, Auslaugung und Verschmelzen der Extraktionsrückstände zu Spiegeleisen.

Eine direkte Extraktion der totgerösteten Erze durch heiße Eisenchlorid- und Chlornatriumhaltige Laugen hatte keine günstigen Resultate ergeben, sondern stark kupferhaltige Rückstände, worüber Stahl[3]) ausführlich berichtet.

Ernst und Cesar Monaco schlagen zur Verarbeitung der Agordaner Kiese auf Kupfervitriol (das als Gegenmittel der Peronospora[4]) einen fast unbegrenzten Absatz finden dürfte) vor, die aus den gerösteten Erzen hergestellten Laugen mit H_2S zu behandeln und das Kupfer von dem Eisen zu trennen. Das Fällungsmittel selbst soll durch Umsetzung der schwefligen Säure der Röstgase mittels Mengen mit Kohlenwasserstoffen und Überleiten des Gemisehes über glühende Kohlen erhalten werden. Die Kohlenwasserstoffe wollen die Erfinder mit Schieferölen von Valdagno (Vicenza) herstellen. An der Tonne Sulfat sollen über 500 L. verdient werden[5]).

Das Kupferbessemern nach dem Manhésschen Verfahren hat ebenfalls weitere Fortschritte gemacht und Verbreitung gefunden[6]).

Basische Herde beim Kupferraffinieren sollen geringe Kupferverluste und wenige Reparaturen ergeben haben, auch sei die Entfernung des Arsens in kürzerer Zeit bewirkt worden, als auf dem sauern Herd[7]).

Über die Behandlung nickelhaltiger Kupferraffinerieschlacken, Rohkupfersortimenten und Ofenbären hat ebenfalls W. Stahl interessante Mitteilungen gemacht[8]).

---

1) Hydrometallurgy of Copper Industries 1891, p. 355 u. ff.; Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1891, p. 1026.

2) D. R. P. 56024.

3) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 13; Zeitschr. Ver. d. Ing. 1891, p. 1028.

4) Ein auf dem Weinstock vegetierender parasitischer Pilz, welcher 1877 aus Amerika eingeführt, schon bedeutende Verheerungen angerichtet hat.

5) Estratto del giornale l'Industria IV. 31 u. 32; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, p. 26; Zeitschr. Ver. d. Ing. 1891, 1027.

6) Engin. Min. Journ. 1891, 52, 11; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 460.

7) Chemikerztg. 1891, 46; Österr. Zeitschr. 1891, 78.

8) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 269.

Metallurgie des Silbers (und Quecksilbers).

Im Bereich der Silbergewinnung sind aus den letzten Jahren erhebliche Fortschritte zu verzeichnen, besonders auf dem Gebiet der Extraktionen. Auf dem Gebiet des Verbleiungs- und Entsilberungsverfahrens hat man dagegen fortgefahren, die Destillation des Reichschaums auszubilden und Verluste dabei thunlichst auszuschließen, indem man dem Material der Retorten besondere Aufmerksamkeit zuwandte. Andere Methoden [1]), z. B. die Entzinkung des gesaigerten und eventuell oxydierten Reichschaums, sind teils aufgegeben, wie das Schnabelsche Ammoniakverfahren, teils beschränkt sich ihre Anwendung auf kleinere Produktionsstätten, z. B. die Sulfatisation des Zinkes in den gedämpften Oxyden und die Gewinnung von Zinksulfat [2]).

Im Gebiet der Extraktionen wird die Wasserlaugerei oder das Ziervogel'sche Verfahren zur Entsilberung der Konzentrationssteine der Kupferarbeit sowohl im Mansfeldischen Bezirk [3]) als auch auf amerikanischen Werken [4]) forgesetzt betrieben.

Silberhaltiges Schwarzkupfer, sowohl die als Böden: bottoms bekannten Metallausscheidungen der Konzentrations- oder Spurprozesse werden der Regel nach elektrolysiert und liefern direkt Garkupfer und Silberschlämme, welche teils dem Werkbleitreiben zugesetzt, teils für sich verarbeitet werden.

Bezüglich der Extraktionen, so stehen neben den bei der Kies- und Kiesabbrändeverarbeitung auf Kupfer, Silber und Gold üblichen Chlorations- und Fällungsmethoden einige andere im Vordergrund des Interesses.

Es sind dies besonders die neuerdings in Amerika einem sorgfältigen Studium [5]) unterworfenen Methoden der Thiosulfatlaugerei, welche von Patera 1858 zuerst eingeführt worden sind.

Während Patera das Natriumsalz benutzte, ersetzte Kiss dasselbe durch das Kaliumsalz, wandte Russel ein Natriumkupferdoppelsalz an. In neuerer Zeit hat man nun das Pateraverfahren mit dem Russel'schen kombiniert und behandelt verschiedene Erze nach

1) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1890, 432; 1891, 123.

2) Privatmitteilungen.

3) Jungfer, Mansfelder Kupferhüttenprozeß, Dissertation 1887; Publikation der Gewerkschaft 1889 zum Halle- u. Bergmannstag.

4) Egleston, Silver, Gold & Mercury in the Unit. Stat. Vol. I. 117; Pearce, Transaction Amer. Inst. Min. Eng. 1890, p. 61, giebt die neuesten Prozesse; Zeitschr. Ver. d. Ing. 1891, 845.

5) C. A. Stetefeldt: Lixiviation of Silver ores with Hyposulfite solutions etc. New-York 1888; E. Dagget-Russel process etc. Salt Lake city 1888, bearbeitet von C. Schnabel, Zeitschr. Ver. d. Ing. 1891, 735.

chloriender Röstung zuerst mit dem Patera'schen, dann mit dem Russel'schen Lösungsmittel.

Durch zahlreiche Versuche hat man die passendste Zusammensetzung der einzelnen Thiosulfate, sowie ihre Einzelwirkungen auf die verschiedenen Metallverbindungen in rohen und gerösteten Erzen genau festgestellt, so daß schließlich an der praktischen Ausführbarkeit nicht gezweifelt werden kann.

Näheres enthalten die angezogenen Quellen.

Die außerdem angewandten Amalgamationsprozesse werden hauptsächlich in Bolivia, Chile u. s. w. weiter betrieben, haben aber auch verschiedene Veränderungen und Verbesserungen erfahren [1]).

Von Janda sind Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Quecksilberverbindungen beim Erhitzen bekannt geworden [2]).

--

Metallurgie des Zinks.

Im Bereich dieser wichtigen Industrie macht sich seit Jahren lediglich das Bestreben geltend, die Feuerungsanlagen zu verbessern und in verschiedener Weise den Metallverlusten vorzubeugen [3]).

Dies geschieht einmal durch weitere Ausbildung der Gasfeuerungen verschiedener Systeme, dann durch Verbesserung der Gefäßeherstellung, namentlich unter Anwendung von Graphitmasse, endlich durch Wiedergewinnung der Abfälle. In letzter Hinsicht ist auf ein Verfahren hinzuweisen, welches von G. Krause-Cöthen herrührt und den Flugstaub der Blenderöstung verwerten will [4]).

Das Verfahren besteht in zwei Operationsgruppen:

1) Auslaugen mit Wasser, wobei Zink- und Eisensulfat in Lösung gehen;

2) Behandeln der Lösung durch calcinierte Soda und Ausfällen von Zink- und Eisencarbonat;

3) Sättigen des Filtrats mit Schwefelsäure und Gewinnung von Glaubersalz durch Eindampfen.

Oder:

1) Auslaugen mit Wasser, wie vorher;

1) Arthur J. Wendt, Potosidistrict, New-York Meeting Amer. Inst. Min. Eng.; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, p. 847; A. Gmehling, Österr. Zeitschr. 1890, 25. 26; 1891, 527; Siegemann, Preuß. Zeitschr. 1890, 255; Kohlmorgen, ebenda 1890, 302.

2) Österr. Zeitschr. 1891, 516.

3) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 221. 449; Österr. Zeitschr. 1891, 594.

4) D. R. P. 55676; Belg. P. 91311; Preuß. Zeitschr. 39. 152; Österr. Zeitschr. 1891, 478; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 246.

2) Fällen der Schwefelsäure mit Baryumnitrat und Gewinnung von Bariumsulfat (Blanc fixe);

3) Fällen von Zink und Eisen mit Soda oder Ammoniumcarbonat als Carbonate;

4) Gewinnung von Natrium- oder Ammoniumnitrat durch Eindampfen des Filtrats.

1000 kg Staub mit 11 % Zink und 2 % Eisen sollen mit 530 kg Baryumnitrat und 200 kg Soda,

200—250 kg Carbonat (künstl. Galmey),

475 kg Blanc fixe,

350 kg Chilisalpeter geben können.

Weiter ist zu erwähnen, daß Westman Zinkerz dadurch reduzieren will, daß er dasselbe mit Steinkohlen gemengt in einem Schachtofen niedergehen läßt und überhitztes Kohlenoxyd durchbläst. Der Zinkdampf wird in einem mit Kokes gefüllten Schacht kondensiert [1]).

Über das Blende- (und Kiesrösten) in Amerika berichtet Steinbrecht in der Chemischen Gesellschaft zu Aachen [2]).

Ein Vorschlag, das Zink durch Aluminium zu reinigen, rührt von Richards her [3]).

Zur Elektrolyse der Zinksalze wie auch zur elektrolytischen Gewinnung des Zinkes hat G. Nahnsen wertvolle Beiträge geliefert, deren Erfolg abzuwarten ist [4]).

Die übrigen Zweige der Metallurgie boten nichts erheblich neues.

1) D. R. P. 51681.
2) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 97.
3) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 199.
4) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1891, 393. 460; D. R. P. 56700.

Anorganisch-chemische Technik.

Von

C. Häussermann.[1])

I. Chemische Großindustrie.

Salpetersäurefabrikation.

Die Produktion an Salpetersäure hat infolge der allgemeinen Einführung des rauchschwachen Pulvers sowie anderer Sprengstoffe in die Militairtechnik im Laufe der letzten Jahre eine erhebliche Steigerung erfahren; doch sind Vorschläge zu einer neuen Gewinnungsweise dieser Säure, wenn man von der von Bouchaud[2]) empfohlenen Herstellung aus Kupfer- oder Aluminiumnitrat absieht, nicht aufgetaucht. Nach wie vor bilden der Natronsalpeter und die Schwefelsäure die ausschließlichen Rohmaterialien und nur in Hinsicht auf eine zweckmäßigere Kondensation des beim Erhitzen der genannten Körper sich in Dampfform abscheidenden Produktes, sowie auf eine vollkommenere Wiedergewinnung der Salpetersäure aus den beim Nitrieren entstehenden Abfallsäuren sind Neuerungen zu verzeichnen.

In der erstgenannten Absicht schlägt Guttmann[3]) an Stelle der früher üblichen Tourills ein aus senkrecht stehenden, miteinander verbundenen Thonröhren hergestelltes System mit Luftkühlung vor, welches, wie aus den später mitgeteilten Betriebsresultaten hervorgeht[4]), die Erzeugung einer halogenfreien, hochkonzentrierten Säure mit einem Gehalt von höchstens 1 % Untersalpetersäure bei einem durchschnittlichen Verlust von 7 % Salpetersäure ermöglicht.

1) Wegen Arbeitsüberhäufung des Herrn Referenten war es dieses Mal noch nicht möglich, sämtliche anorganisch-chemische Industrieen, sowie die Technologie des Wassers und der Brennstoffe zu berücksichtigen. Das Fehlende soll im nächsten Jahrgang nachgeholt werden. Der Herausgeber.

2) Fr. P. 212 487 vom 31. März 1891. Chem. Zeit. 1891, [15.] 1774.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 507. 700.

4) ibid. 1891, 238. Chem. Zeitung 1892, [16], 352.

Eine mindestens ebenso reine Säure läßt sich nach der Chemischen Fabrik Griesheim[1]) direkt aus chlor- und jodhaltendem Salpeter gewinnen, wenn man bei der Destillation zwischen das Entwicklungsgefäß und eine als Rückflußkühler wirkende Thonschlange ein Sammelgefäß einschaltet, welches auf einer Temperatur von 60—80° erhalten wird. Aus der in diesem Gefäß sich ansammelnden Säure können eventuell die letzten Reste von niedrigen Stickstoffoxyden und von Halogenverbindungen durch Einleiten von Luft ausgetrieben und durch die obere Öffnung der Thonschlange abgeführt werden.

Neben der rascheren Kondensation der Säuredämpfe suchen beide Verfahren die bei der früheren Arbeitsweise notwendige besondere Operation des Abblasens der genannten niedriger siedenden Verunreinigungen zu umgehen und direkt eine Salpetersäure in dem für die Nitrierung von Glycerin etc. erforderlichen Reinheitsgrade zu erzielen. Als Norm hierfür gilt allgemein ein Maximalgehalt von 1% Untersalpetersäure[2]) neben Spuren von Chlor und einem nicht flüchtigen Rückstand von weniger als 0.1%.

Sowohl die von Gutmann herrührende, als auch die der Chemischen Fabrik Griesheim patentierte Vorrichtung ist in die Technik übergegangen; es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass beide dauernd nebeneinander bestehen werden, obwohl sie die Gewinnung des größten Teils der in dem zu zersetzenden Salpeter enthaltenen Säure in Form von 92—96%iger Ware ermöglichen, indem nur die zuletzt übergehenden Anteile, infolge der Wasserabgabe des sauren Sulfats bei höherer Temperatur, in verdünnterem Zustand erhalten werden.

Bezüglich der Wiedergewinnung derjenigen Salpetersäure, welche in dem bei der Nitrierung der Cellulose abfallenden Säuregemisch enthalten ist, muß vorausgeschickt werden, daß diese Frage in den letzten Jahren eine erhöhte Bedeutung erlangt hat.

Bei der Herstellung der Nitrocellulose ist im Gegensatz zu derjenigen des Nitrobenzols etc. eine beinahe vollständige Ausnutzung der Salpetersäure nicht erreichbar und ist die absolute wie die relative Menge der intakt bleibenden Säure zu groß, als daß sie immer mit Hilfe des Gloverturms in der Schwefelsäurefabrikation Verwendung finden könnte, wie dies schon Lunge[3]) für derartige Abfallsäuren empfohlen hat. Man ist daher genötigt, sie in anderer Weise zu verwerten und geschieht dies vielfach in der Art, daß man die von Schießwollfabrikation herrührende Abfallsäure unter Zusatz einer ihrem Schwefelsäuregehalt entsprechenden Salpetermenge der Destillation unterwirft.

1) D. R. P. 59 099 vom 17. Januar 1891. Chem. Zeitg. 1891, [15.] 1585.

2) Die in den Laboratorien noch vielfach gebräuchliche rote rauchende Säure, mit einem bis zu 10% ansteigenden Gehalt an NO_2, wird schon seit Jahrzehnten im Großbetrieb nicht mehr verwendet, da sie ein Produkt von durchaus unzuverlässigem Wirkungswert darstellt.

3) Handbuch der Sodaindustrie. I, 117. 414.

Für das Abdestillieren ohne Zusatz von Nitrat hat de Chardonnet[1]) einen Apparat vorgeschlagen, welcher aus zwei miteinander kommunizierenden Blasen besteht. In der ersten derselben, welche auf eine Temperatur von 130—170° erhitzt ist, giebt die kontinuierlich zufließende Abfallsäure zunächst die größte Menge ihres Salpetersäuregehalts in konzentrierter Form ab und tritt dann in die zweite über, aus welcher sie, nachdem der Rest der Salpetersäure abdestilliert ist, in dünnem Strahl als rohe Schwefelsäure abfließt.

Analyse: Die spezifischen Gewichte reiner Salpetersäuren verschiedener Konzentration sind von Lunge und Rey aufs neue bestimmt worden und muß die von ihnen auf Grund sorgfältiger Versuche bearbeitete Tabelle als die zuverlässigste angesehen werden[2]). Eine genaue Feststellung des Einflusses der Untersalpetersäure auf das spezifische Gewicht der Salpetersäure ist von den genannten Forschern in Aussicht genommen, während Marchlewski[3]) die Ursachen der verschiedenen Färbungen der Salpetersäure zu studieren begonnen hat.

Für die Bestimmung der gebundenen Salpetersäure sind zahlreiche neue Methoden vorgeschlagen worden, unter welchen die von Ulsch[4]) ausgearbeitete, auf der Überführung der Salpetersäure in Ammoniak mittels Eisen und Schwefelsäure beruhende, von mehreren Seiten als durchaus zuverlässig empfohlen worden ist[5]).

Diesem Reduktionsmittel gegenüber bietet weder das von Stutzer[6]) vorgeschlagene Aluminium, noch das von Beyer[7]) verwendete Zink, noch das von Th. F. Schmitt[8]) zu Hilfe gezogene Gemenge von Zinkstaub, Eisen- und Eisessig erhebliche Vorteile. Auch der von Vortmann[9]) eingeschlagene Weg der elektrolytischen Reduktion kann nicht als zu genaueren Resultaten führend angesehen werden.

Eine Modifikation der Jodlbaur'schen Methode, bei welcher an Stelle von Zinkstaub Natriumhyposulfit und an Stelle von Phenolsulfosäure Sulfosalicylsäure verwendet wird, ist von Forster[10]) ausgearbeitet worden. Dieselbe ist von Sullwald[11]) geprüft und speziell für Salpeter als weniger geeignet bezeichnet worden.

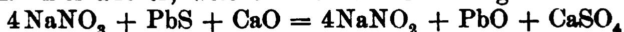
Der oft bis zu 9% ansteigende Kaligehalt des Natronsalpeters,

1) D. R. P. 56 655 vom 23. April 1890. Chem. Zeitung 1891, [15.] 964.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 163.
3) Ber. d. Chem. Ges. 1891, [24], 3271.
4) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, [30.] 175. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 719.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 240. 398; 1892, 101.
6) ibid. 1890, 1410; 1891, 652.
7) Compt. rend. 1890, 954.
8) Chem. Zeitung 1890, [23], 1410.
9) Ber. d. Chem. Gesellsch. 1890, 2798.
10) Landwirt. Versuchsstationen. 38. 165.
11) Chem. Zeitung 1890, 1673. 1748.

auf welchen Lunge und später Hagen[1]) aufmerksam gemacht haben, ist Veranlassung gewesen, daß ernstliche Bestrebungen zur Mißkreditierung der ungenauen Differenzmethode zu Tage getreten sind, welche der „Westküstenanalyse“ zu Grunde liegt[2]).

Ob sich die beteiligten Kreise auf das Verfahren von Ulsch, Lunge oder Schloesing-Grandeau einigen werden, muß vorläufig dahingestellt bleiben; alle drei sind in Hinsicht auf die damit zu erreichende Genauigkeit als gleichwertig anzusehen.

Natriumnitrit. Für die fabrikmässige Gewinnung des Natriumnitrits aus Nitrat und metallischem Blei bedient man sich ausschliesslich der bekannten Arbeitsweise, welche von R. Scheuer eingehend beschrieben worden ist.[3]) Neuerdings haben Bertsch und Harmsen[4]) ein Patent auf Umwandlung von Nitrat in Nitrit mittelst Schwefelblei unter gleichzeitigem Zusatz von Erdalkalien erhalten. Der Prozeß, welcher nach der Gleichung



$$4 NaNO_3 + PbS + CaO = 4 NaNO_2 + PbO + CaSO_4$$

verläuft, geht bei einer Temperatur von 400^0 glatt von statten; er dürfte jedoch von größerem Interesse für die Aufarbeitung von Bleiglanz, als für die Fabrikation von Nitrit sein.

Analyse: Lunge zeigt in einer ausführlichen Abhandlung[5]), daß die von ihm ausgearbeitete Chamaeleonmethode bei Einhaltung bestimmter Verhältnisse viel genauere Resultate liefert, als die Feldhaus-Boeckmann'sche, was von Reitmaier und Stutzer bestätigt wird[6]). Die Sulfanilsäuremethode ist nach dem erstgenannten Autor völlig ungenau und daher sowohl für den Fabrikbetrieb, als insbesondere auch für Schiedsanalysen durchaus unzulässig.

Schwefelsäurefabrikation.

a) Röstprozeß. Zu den seit langer Zeit gebräuchlichen Rohmaterialien für die Erzeugung der schwefligen Säure ist — wenigstens in England — der nach dem Chance-Verfahren gewonnene Schwefelwasserstoff getreten.

Die Frage nach der zweckmäßigsten Vorrichtung zum Verbrennen des Schwefelwasserstoffs kann noch nicht als abgeschlossen angesehen werden, indem es bis jetzt kaum gelungen ist, ein vom Rohmaterial völlig freies Schwefligsäuregas zu erhalten. Doch ist nicht zu bezweifeln, daß eine befriedigende Lösung dieses Problems nicht zu lange auf sich warten lassen wird.

1) Chem. Zeitung 1891, [15.] 1528.
2) Alberti u. Hempel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 101.
3) Zeitschr. f. angewandt. Chem. 1891, 346.
4) D. R. P. 59228 vom 8. März 1891. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 610.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 629.
6) ibid. 666.

Die steigende Produktion von Schwefelsäure während des letzten Jahrzehnts ist zum weitaus größten Teil durch den wachsenden Bedarf veranlaßt worden.

Von nur untergeordnetem Einfluß ist dagegen die von den Zinkhütten durchgeführte Verwertung ihrer Röstgase für die Schwefelsäurefabrikation gewesen, zumal da ein großer Teil der dabei gewonnenen schwefligen Säure in flüssiger Form für Zwecke der Cellulosefabrikation in den Handel gebracht wird.

Es ist deshalb — besonders im Deutschen Reich — der Verbrauch von Schwefelkiesen und zwar sowohl von inländischen wie von spanischen ganz erheblich gewachsen[1]).

Besonderer Beliebtheit erfreuen sich seit kurzem die Schwefelkiese von Aguas Tenedas, welche denen der Rio Tinto gegenüber den Vorzug eines sehr viel geringeren Gehalts von Arsen besitzen und sich außerdem mit Leichtigkeit auf einen unter 2 $^0/_0$ betragenden Schwefelgehalt abrösten lassen. Den bedeutenden Unterschied in der Zusammensetzung dieser beiden Kiese zeigen nachstehende Analysen:

	Rio Tinto[2])	Aguas Tenedas		Rio Tinto[2])	Aguas Tenedas
Fe . .	43,706	46,60	Se . .	Spur	0,012
S . . .	48,622	53,15	Ni . .	0,012	Spur
Cu . .	3,433	Spur	Zn . .	0,807	„
Pb . .	1,108	„	Mn . .	0,004	„
As . .	0,786	0,020	Ag . .	0,004	„
Sb . .	0,021	Spur	Ca . .	0,064	„
Cd . .	0,004	„			

Rückstand 1,338. Dazu Spuren von Th. Au. Co.

Bezüglich des Abröstens dieser und anderer Kiese sind keine wesentlichen Neuerungen zu verzeichnen. Mitteilungen über den Schwefelgehalt der Erze in den einzelnen Etagen der Feinkiesöfen, sowie über die Zusammensetzung der abziehenden Röstgase sind von W. Crowder gemacht worden[3]); irgend welche neue Gesichtspunkte ergeben sich jedoch aus dem vorliegenden Zahlenmaterial nicht.

b) Bleikammerprozeß. Nachdem schon früher von Lunge, Naef u. A. die Thatsache des Zurückgehens der Schwefelsäurebildung in der zweiten Hälfte der ersten Kammer und das Wiederaufleben des Prozesses beim Eintritt der Gase in die zweite Kammer resp. beim Durchleiten durch Kanäle von kleinerem Querschnitt beobachtet worden war, haben sich insbesondere Sorel[4]) und Scher-

1) Hasenclever, Chem. Industrie. 1892, 71.
2) Durchschnittsmuster der 1883er Verschiffung. Analyse der Duisburger Kupferhütte.
3) Journ. Chem. Soc. Ind. 1891, 295.
4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 279.

tel[1]) mit den Ursachen dieser Erscheinungen beschäftigt. Während der erstere die zersetzende Wirkung des sich an den Uebergangsröhren etc. kondensierenden Wassers auf die Nitrosylschwefelsäure und die dadurch bedingte Ausscheidung der salpetrigen Säure als die Neubelebung der Reaktion fördernd erkannt hat, glaubt der letztere außerdem der beschleunigten Abscheidung der nebelförmigen Schwefelsäure und der damit zusammenhängenden Anreicherung der Gase an salpetriger Säure einen gewissen Einfluß zugestehen zu müssen.

Bezüglich der Salpetrigsäurespannung der nitrosen Schwefelsäure hat Lunge[2]) eine Anzahl von Versuchen mitgeteilt, aus welchen in der That hervorgeht, daß das Salpetrigsäureanhydrid in starken Säuren in Form von Nitrosylschwefelsäure vorhanden ist. Letztere wird sowohl durch Erhöhung des Verdünnungsgrades, als auch der Temperatur zerlegt und hängt die Menge der frei werdenden salpetrigen Säure völlig von diesen Faktoren ab.

Die Arbeiten der genannten Forscher haben in unzweideutiger Weise dargethan, daß die Oberflächenwirkung beim Kammerprozeß eine wichtigere Rolle spielt, als man bisher angenommen hatte und in richtiger Würdigung dieser Thatsache ist man dann in der Praxis vielfach dazu übergegangen, eine möglichst innige Mischung der Gase durchzuführen. Ob sich hierfür der Lunge-Rohrmann'sche Plattenturm[3]) oder ein System mehrerer kleiner Kammern allgemeiner einführen wird, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden. Bezüglich der zuletzt genannten Anordnung liegen bereits günstige Erfahrungen vor, so insbesondere von Hübner[4]) und Retter[5]), während der Plattenturm bis jetzt mehr als Ersatz für den Gay-Lussac-Turm Verwendung findet, wofür er sich im Hinblick auf das indifferente Verhalten des Thons gegen Nitrosylschwefelsäure besonders empfiehlt[6]).

Über das mit völliger Umgehung von Bleikammern arbeitende Verfahren von Durand, Hugenin & Co.[7]), nach welchem ein komprimiertes Gemenge von schwefliger Säure und Luft methodisch durch flüssige Salpetersäure gepreßt wird, liegen zwar noch keine Mitteilungen aus der Praxis vor; doch kann dieser Vorschlag von vornherein als völlig aussichtslos bezeichnet werden.

c) Konzentration. Behufs Konzentration reiner Kammersäure auf 60° R. in Bleipfannen ist man mehr und mehr zur Anwendung von Dampfschlangen übergegangen und verzichtet man bei Neu-

1) Chem. Industrie. 1891, [14.] 249.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 563.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 156.
4) Schertel, Chem. Industrie. 1891, 249.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 4.
6) Schertel, l. c.
7) Fr. P. 205 589 vom 10. Mai 1890. Chem. Industrie. 1891, 1602.

anlagen meistens auf die Ausnützung der Kiesofenwärme, um Betriebsstörungen bei Reparaturen dieser Pfannen thunlichst zu vermeiden.

Als Material für diese Schlangen oder Röhren ist neuerdings neben Hartblei auch homogen verbleites Kupfer mit gutem Erfolg verwendet worden.

Für die Konzentration der Säure auf 1.84 spez. Gew. ist von Neuerburg[1]) die Anwendung kupferner, innen vergoldeter Gefäße vorgeschlagen worden. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß derartige Gefäße den von Heraeus[2]) empfohlenen Gold-Platinapparaten an Dauerhaftigkeit nachstehen und sich dadurch im Betrieb teurer erweisen werden, als letztere. Die von Heraeus hergestellten Platinpfannen oder Kessel sind innen bis zu der Höhe des Säurestandes mit einem 0.1—0.2 ^{mm} starken Belag von Gold versehen und hat zunächst die Beobachtung, daß letzteres Metall von heißer, hochkonzentrierter Schwefelsäure sehr viel weniger angegriffen wird, als Platin, Veranlassung zu ihrer versuchsweisen Anwendung gegeben. Wie sich gezeigt hat, ist der Ersatz des reinen und auch des Iridium haltenden Platins durch diese Kombination trotz des höheren Anschaffungspreises mit so erheblichen Ersparnissen an Edelmetall, Reparaturen etc. verbunden, daß die allgemeinere Einführung dieser Apparate insbesondere da, wo es sich um Herstellung sehr grosser Mengen höchstkonzentrierter Säure handelt, nur eine Frage der Zeit ist.

Die Verwendung gußeiserner Kessel für die Herstellung hochkonzentrierter Säure hat bis jetzt nur in Amerika eine größere Verbreitung erlangt. Ueber günstige Betriebsresultate, welche mit einem gußeisernen, mit einer Platinschale zum Vorkonzentrieren verbundenen Kessel in Thann erhalten worden sind, berichtet R. Hasenclever[3]), welcher diese Kombination von Eisen und Platin für sehr zweckmäßig hält.

In wie weit sich Porzellanschalen in der von Negrier[4]) angegebenen terassenförmigen Anordnung bewähren werden, läßt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit beurteilen. So viel bekannt geworden, haben speziell die in einer italienischen Fabrik mit diesem System angestellten Versuche sowohl in Hinsicht auf Leistungsfähigkeit als auch auf Kohlenverbrauch Resultate ergeben, welche die Erwartungen weit übertroffen haben.

Abweichend von der gewöhnlichen Art des Erhitzens der Säure mittels direkter oder Gasfeuerung ist auch das Einleiten von heißer Luft in dieselbe zum Zweck der Konzentration empfohlen worden.[5])

---

1) D. R. P. 58511 vom 8. November 1890. Chem. Zeitung 1891, 1602.
2) Chem. Zeitung. Repert. 1891, 36.
3) Chem. Indust. 1892, 71.
4) Engl. P. 1890, 14022. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 272.
5) Chem. Indust. 1892, 71.

Ob auf diese Weise ein ebenso ökonomisches Arbeiten möglich ist, wie bei der Feuerung von dünnwandigen Platingefäßen mit gasförmigem Brennmaterial, muß vorläufig dahin gestellt bleiben.

d) Anhydrid und Oleum. Das Winkler'sche Verfahren der Anhydriderzeugung gewinnt mehr und mehr an Ausdehnung. Es erlaubt bei Anwendung flugstaubfreier schwefliger Säure, wie solche durch Verbrennen von Schwefel oder nach dem bekannten Reinigungsverfahren von Schröder und Hänisch auch aus Kiesen erhalten wird, die Herstellung beliebiger Mengen von Säure zu niedrigen Preisen, weil die Vereinigung des Schwefeldioxyds mit dem atmosphärischen Sauerstoff schon bei mäßiger Rotglut ziemlich glatt erfolgt. Infolgedessen leidet auch das Material der am besten aufrechtstehenden Thonretorten, in welchen der platinierte Asbest erhitzt wird, nur wenig und da der letztere selbst von beinahe unbegrenzter Dauer ist, so sind die Betriebskosten nicht wesentlich höher, als diejenigen für englische Schwefelsäure.

Man kann daher dem Prozesse mit Sicherheit eine noch grössere Bedeutung für die Zukunft, als für die Gegenwart voraussagen und es ist nicht unwahrscheinlich, daß durch eine Kombination desselben mit dem gew. Schwefelsäureverfahren einstens die Frage der Konzentration der Kammersäure eine endgiltige Lösung findet.

Von theoretischem Interesse sind die Versuche von W. Hempel[1]), nach welchem Schwefeldioxyd bei einem Druck von 30—40 Atm. ohne Zuhilfenahme dritter Körper teilweise mit Sauerstoff vereinigt.

Dagegen können neu aufgetauchte Vorschläge zur Darstellung von Anhydrid, wie derjenige von Schubert[2]), welcher Bisulfate der Destillation im luftverdünnten Raum unterwerfen, oder derjenige von Léon[3]), welcher gewöhnliche Schwefelsäure durch den elektrischen Strom in Anhydrid, Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen will, keinen Anspruch auf Beachtung machen.

Analyse: Zur Bestimmung des Schwefelgehalts in Pyriten, Kupferkiesen, Zinkblenden etc. empfiehlt P. Jannasch[4]) die Verbrennung der Erze im Sauerstoffstrom mit darauf folgender Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure durch Bromwasser und Abscheidung der letzteren als Bariumsulfat. Dieses Verfahren liefert zweifellos genaue Resultate, weil es bei der Fällung des Sulfats die Gegenwart von störenden Metallsalzen vermeidet und ist von allgemeinerer Anwendbarkeit, als die von Treadwell[5]) zur Ermittelung des Schwefelgehalts unlöslicher Sulfide vorgeschlagene Methode, nach

1) Ber. d. Chem. Gesell. 1890, [23.] 1455.
2) D. R. P. 52000 vom 38. August 1889. Chem. Industrie. 1890, 204.
3) D. R. P. 57118 vom 10. Juni 1890. Chem. Zeitung 1891, [15.] 992.
4) Journ. f. pr. Chem. 1889. [40.] 230; 1890, [41.] 566.
5) Ber. d. Chem. Gesell. 1891, [24.] 1937.

welcher das mit Eisenpulver gemischte Sulfid im Kohlensäurestrom geglüht, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und der dadurch abgeschiedene Schwefelwasserstoff durch Behandeln mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure übergeführt wird. Da hierbei neben dem „nutzbaren“ auch der in Form von Bleiglanz, Schwerspat etc. vorhandene Schwefel mitbestimmt wird, so ist diese Methode nur unter besonderen Verhältnissen anwendbar.

In bezug auf die Untersuchung der Röstgase hat Lunge[1]) darauf hingewiesen, daß die Reich'sche Methode insofern unvollkommen ist, als sie nur den Gehalt der Gase an Schwefeldioxyd ergiebt, ohne das oft in Mengen bis zu 10% vorhandene Schwefeltrioxyd anzuzeigen. Er verwendet zur Ermittelung des Gesamtsäuregehaltes Natronlauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator.

Für die Kontrolle der beim Verbrennen von Schwefelwasserstoff (Chance's Prozeß) entstehenden Gase, welche bei großer Verdünnung neben schwefliger Säure noch unveränderten Schwefelwasserstoff enthalten können, hat Crowther ein Verfahren ausgearbeitet[2]), welches darauf beruht, daß der erstgenannte Körper durch Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure übergeführt wird, während der andere sich mit diesem Agens zu Wasser und Schwefel umsetzt.

Lunge zieht dagegen vor, nur den Wirkungswert der Gase auf Jodlösung festzustellen, und aus dem Verhältnis zwischen verbrauchtem Jod und entstandener Acidität auf die Menge von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd zu schließen.

Zur Bestimmung des Stickoxyds in den Kammeraustrittgasen eignet sich nach demselben Autor am besten Chamäleonlösung, welche sich in Reihen- oder Zehnkugelröhren eingefüllt befindet, damit der von den Gasen zurückzulegende Weg möglichst lang ist. Das von anderer Seite zu demselben Zweck vorgeschlagene Wasserstoffsuperoxyd hält Stickoxyd nur ganz unvollkommen zurück und ist daher durchaus zu verwerfen[3]).

Für die Ermittelung des Gehaltes der Schwefelsäuren verschiedener Konzentration auf Grund des spezifischen Gewichts sind von Lunge und Isler[4]) neue Tabellen ausgearbeitet worden.

Eine Methode zur schnellen Bestimmung des Arsengehalt in den rohen Säuren hat Prauss[5]) mitgeteilt, welcher sich auch an der Kontroverse über den von G. Buchner[6]) hervorgehobenen hohen Gehalt der Schwefel- und Salzsäure an diesem Körper beteiligt hat.

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 562.
2) v. Knorre, Chem. Industrie. 1891, 316.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 563.
4) ibid. 1890, 129. 569.
5) Chem. Zeitung 1891, [15.] 300.
6) ibid. 1891, 13. 43.

Die hier und da beobachtete Rotfärbung der Schwefelsäure ist nach Noerrenberg[1]) auf die gleichzeitige Gegenwart von Eisensulfat und Stickoxyd zurückzuführen und kann durch Zusatz von Ammonsulfat beim Konzentrieren der Kammersäure mit Sicherheit vermieden werden.

Sodafabrikation.

Zu den bisher gebräuchlichen Verfahren zur Sodafabrikation nach Leblanc und nach Solvay ist im Lauf der letzten Jahre ein drittes getreten, welches auf der Zerlegung des Chlornatriums auf elektrolytischem Wege beruht. Wenn das letztere auch bis jetzt noch keine größere Ausdehnung erlangt hat, so ist es doch über das Verstadium hinausgetreten und bildet heute den Gegenstand gewerblicher Unternehmungen.

a) Elektrolyse. Im Prinzip beruhen die verschiedenen elektrochemischen Arbeitsweisen zur Sodagewinnung auf der längstbekannten Thatsache, daß eine wässerige Lösung von Chlornatrium unter dem Einfluß des elektrischen Stroms in Natrium und Chlor zerfällt.

Man verwendet dabei im Kleinen wie im Großen als Anode ausschließlich Retortengraphit, weil derselbe der Einwirkung des naszierenden Chlors verhältnismäßig gut widersteht; als Material für die Kathode können verschiedene Metalle Verwendung finden.

Wenn man das abgeschiedene Natrium als solches erhalten will, so gelingt dies leicht mittels einer Quecksilberanode, welche sich dabei in Natriumamalgam umwandelt. Verwendet man dagegen Eisen als Elektrode, so erhält man infolge der sekundären Reaktion des Natriums auf das Wasser Natronhydrat und Wasserstoffgas. In diesem Fall kann, wie schon Hempel angegeben, das Bad selbst die Elektrode bilden und findet dies auch in der That in einzelnen Betrieben statt.

Bei Anwendung eines passenden Diaphragmas zwischen Kohle und Eisen bietet die gesonderte Ableitung der Gase keine Schwierigkeiten; die Beschaffung eines solchen ist jedoch eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Durchführbarkeit eines jeden elektrolytischen Verfahrens im Großen.

Da das relative Leitungsvermögen von Salzlösungen mit steigender Temperatur und Konzentration wächst, so verwendet man, wenn nicht besondere Umstände dagegen sprechen, zur Elektrolyse immer eine auf 80—90° erhitzte, möglichst gesättigte Chlornatriumlauge. Bei gleichartiger Füllung des Anoden- und Kathodenraumes ist für die ökonomische Gestaltung des Verfahrens die Thatsache zu berücksichtigen, daß die zerlegende Wirkung des Stroms schon nach kurzer Zeit abnimmt, weil das entstehende Natronhydrat nach Maßgabe der jeweils

1) Chem. Industrie. 1890, [13.] 363.

vorhandenen Menge, ebenso wie das Chlornatrium, die Rolle eines Elektrolyten übernimmt. Sobald der Gehalt der Kathodenflüssigkeit ca. 8% Natronhydrat beträgt, fällt der Nutzeffekt rasch unter 75% des theoretischen und stellt diese Zahl im Allgemeinen einen Grenzwert für rationelles Arbeiten dar, von welchem man nur ausnahmsweise abweichen wird.

Man ist deshalb gezwungen, entweder den Prozeß nach einiger Zeit zu unterbrechen und die im Kathodenraum befindliche ätznatronhaltende Chlornatriumlösung herauszunehmen, oder aber das Natronhydrat allein nach seiner Entstehung der weiteren Einwirkung des Stromes zu entziehen. Im ersteren Fall wird die rohe Natronlauge in besonderen Konzentrationspfannen eingedampft, wobei das Chlornatrium ausfällt und nach dem Auskrücken in den Anodenraum zurückgegeben wird (Greenwood)[1]; im zweiten Fall führt man das Natronhydrat in dem Maße, wie es sich bildet, durch Zuleiten von Kohlensäure in schwer lösliches Bicarbonat über (T. Marx[2]), Hempel[3]), wodurch seiner ferneren Beteiligung an dem elektrolytischen Prozeß vorgebeugt wird. Die Art und Weise seiner Entfernung aus dem Bad ist Sache geeigneter mechanischer Vorrichtungen.

Ein drittes Verfahren (Spilker und Loewe[4]) geht davon aus, daß infolge der elektrolytischen Osmose nur Natrium resp. Natronhydrat nach dem Kathodenraum wandert, wenn dieser mit Wasser, der Anodenraum dagegen mit Chlornatriumlösung beschickt ist. Um den Widerstand, welchen reines Wasser dem Durchgang des Stroms entgegensetzt, zu vermindern, setzt man demselben von vornherein Natronlauge oder Natriumcarbonat zu und erhält dann einerseits chlornatriumarmes Natronhydrat oder Natriumcarbonat resp. -bicarbonat, sowie Wasserstoff, und andererseits Chlorgas, wie in den vorhergehenden Fällen.

Neben der infolge der Elektrolyse stattfindenden Wanderung der Ionen durch die poröse Zellwand, findet immer ein, allerdings sehr langsamer, Austausch der Flüssigkeiten durch einfache Diffusion statt, welche an der Anode zur Bildung geringer Mengen Hypochlorit oder, falls das Bad erhitzt ist, von Chlorat Veranlassung giebt, wie auch umgekehrt Spuren von Chlorat nach der Kathode gelangen können. Dagegen tritt, entgegen der Annahme Nahnen's (D. R. P. 53354 vom 2. Oktober 1889) Salzsäure an der Kathode nicht auf und beruhen seine diesbezüglichen Behauptungen auf irrigen Beobachtungen.

Abgesehen von der Beschaffung haltbarer und die Spannung am

1) Chem. Zeitung 1892, [16.] 50.

2) D. R. P. 46318. Wagner, Jahresber. 1889. D. R. P. 57670 vom 16. September 1890. Chem. Zeit. 1891, [15.] 1448.

3) Ber. d. Chem. Gesell. 1889, [22.] 2475.

4) D. R. P. 55172 vom 25. Mai 1888. Chem. Industrie. 1891, 306.

Bad nur wenig erhöhender Diaphragmen ist die Herstellung von Alkalien und Chlor auf elektrolytischem Weg mit ernstlichen Schwierigkeiten nicht verknüpft. Allerdings ist die Frage nach dem Material des Diaphragmas oder der Zelle von den meisten Erfindern bis jetzt nicht mit Erfolg gelöst worden und auf diese Thatsache ist auch in erster Linie das Mißlingen zahlreicher Versuche zurückzuführen.

Unter der Voraussetzung zweckentsprechender Einrichtungen erscheint das elektrolytische Verfahren besonders deshalb als ein entschieden rationelles, weil eigentliche Abfallprodukte dabei nicht erhalten werden, wenn man von dem vorläufig kaum verwertbaren Wasserstoffgas absieht, dessen Menge jedoch in Anbetracht seines niedrigen elektrochemischen Äquivalents am wenigsten ins Gewicht fällt.

Bezüglich der von einem Strom von gegebener Spannung und Stärke zu erwartenden chemischen Arbeit können die von W. Hempel (l. c.) gemachten Angaben als allgemeine Anhaltspunkte dienen, obwohl sich auch günstigere Resultate erreichen lassen.

Ein Eingehen auf die Details der Apparatur an Hand der einzelnen Patentschriften etc. erscheint in Anbetracht des Umstands, daß die meisten Verfahren in Folge des Mangels eines zweckentsprechenden Diaphragmas überhaupt nur als eine unvollkommene Lösung des Problems angesehen werden können, vorläufig verfrüht. Zweifellos werden mit der Zeit einfachere Konstruktionen, als die zur Zeit üblichen, Platz greifen und können dann auch die verschiedenen Vorrichtungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus behandelt werden.

b) Leblancprozeß. Was die älteren Sodaverfahren anbelangt, so hat der Leblancprozeß durch die Einführung der Schwefelregeneration nach Chance-Claus einen vorläufigen Abschluß gefunden. Dieselbe beruht bekanntlich in der Hauptsache darauf, daß die frischen Sodarückstände durch Kohlensäure zersetzt werden:



$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$$

Der hierbei entwickelte Schwefelwasserstoff wird dann entweder bei beschränkter Luftzufuhr partiell verbrannt, wobei der Schwefel als solcher gewonnen wird; oder er wird durch überschüssige Luft zu schwefliger Säure verbrannt, welche in die Bleikammern geleitet wird. Das Verfahren ist in einigen englischen Fabriken bereits in regelmäßigem Betriebe.

Wenn die deutschen Fabriken noch zögern, davon Nutzen zu ziehen, so hängt dies, abgesehen von der durch die augenblickliche Entwickelung der Elektrolyse beeinflußten Sachlage, einesteils mit den hohen Anlagekosten, anderenteils mit der Schwierigkeit, im gegen-

wärtigen Augenblick die bei der Sulfatfabrikation abfallende Salzsäure zu verwerten, zusammen.

c) Solvayprozeß. In bezug auf das Solvay-Verfahren ist vor kurzem von Vivian und Bell[1]) ein neues Apparatensystem für die Ausfällung des Bicarbonats vorgeschlagen worden, welches eine vollkommenere Kühlung der Salzlösung bezweckt; im Übrigen beschränken sich die in den letzten Jahren zur allgemeinen Kenntnis gelangten Details auf die bekannten Mitteilungen von Schreib.[2])

d) Andere Verfahren. Neue Vorschläge zur Sodagewinnung sind naturgemäß nur in beschränkter Anzahl aufgetaucht und beanspruchen dieselben auch vorläufig nur ein ganz untergeordnetes Interesse.

Insbesondere gilt dies von der von Leith und Haddok[3]) herrührenden Modifikation des Leblancverfahrens, welche darauf beruht, daß sich Caliumsulfhydrat mit Natriumsulfat in wässeriger Lösung zu durch Kohlensäure zersetzbarem Natriumsulfhydrat und Gyps umsetzt. Schon im Hinblick auf die dabei abfallenden Gypsmassen erscheint die Verwertbarkeit dieser Reaktionen im Großbetrieb fraglich.

Ebenso aussichtslos ist die von Leith[4]) angestrebte Verbindung des Leblanc- mit dem Solvayprozeß durch Verwendung von Calciumsulfhydratlösungen zum Zersetzen der Chlorammoniumlaugen. Noch weniger Beachtung verdient der von Renaud[5]) herrührende Vorschlag, Soda und Chlor dadurch herzustellen, daß man über ein erhitztes Gemisch von Natriumeisensulfid und Chlornatrium Luft leitet, wobei unter Entweichen von Chlor Natriumsulfat und Eisenoxyd ententstehen, welch letztere durch Reduktion und nachfolgende Behandlung mit Kohlensäure in Natriumcarbonat und in die ursprüngliche Eisenverbindung übergehen. Nicht glücklicher ist der Gedanke von Martin[6]), zur Herstellung von Soda das bei der Salpetersäurefabrikation abfallende Bisulfat in der Art zu verwenden, daß dasselbe durch Glühen mit Kohlen und Schlacken in Natriumsilicat übergeführt wird, welches dann beim Behandeln mit Kalk Aetznatron liefern soll.

Das von H. Bauer patentierte Verfahren[7]) zur Herstellung von Soda, Thonerde und Fluorcalcium durch Zerlegen von Kryolith mit Calciumcarbonat bei Gegenwart von Wasser ist von dem Vorkommen dieses Minerals abhängig.

Neben den bekannten Handelsformen des Natriumcarbonats er-

1) D. R. P. 59227. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 685.
2) Chem. Zeitung 1890, [14.] 490.
3) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 215.
4) D. R. P. 57642 vom 7. November 1890. Zeitschr. f. angewandt. Chem. 1891, 432.
5) D. R. P. 57330 vom 3. April 1890. Chem. Industrie. 1891. 517.
6) Fr. P. 210676 vom 9. Januar 1891. Chem. Zeitung 1891, 1425.
7) D. R. P. 54824 vom 8. Februar 1890. Chem. Industrie. 1891, 95.

scheint seit Kurzem auch Krystallsoda in kleiner Façon auf dem Markt, über deren Herstellung Schreib[1]) berichtet.

Von sonstigen Mitteilungen über Soda sind die von Reich[2]) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen dieses Körpers in Chlornatriumlösungen erwähnenswert.

Analyse: Verbesserungen einzelner analytischer Methoden zur Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte der Leblancsodafabrikation hat Lunge[3]) angegeben. Sie beziehen sich auf die Bestimmung des Gesamtnatrons, des freien und Gesamtkalks in der Sodaschmelze, sowie des nutzbaren Natrons in der Schmelze und in der kaustischen Soda.

Auch J. Watson[4]) hat diesbezügliche Mitteilungen veröffentlicht.

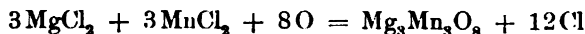
An dieser Stelle möge auf das gelegentliche Vorkommen geringer Mengen von Kalihydrat in dem aus Leblancsodamutterlaugen hergestellten Ätznatron hingewiesen sein. Diese, übrigens belanglose, Verunreinigung hängt mit dem Kaligehalt des Chilesalpeters zusammen, welcher zur Salpetersäurefabrikation dient und später in Form von Bisulfat resp. Sulfat in die Sodafabrikation übergeht.

Chlorindustrie.

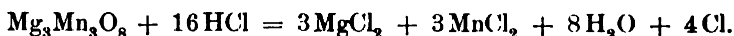
a) Chlor und Salzsäure. Neben der elektrolytischen Zerlegung der Chloralkalien, welche einen konstanten Strom sehr reinen, nur Spuren von Chlorkohlenstoff enthaltenden Chlors liefert, sind neuerdings auch andere Reaktionen zur Chlorgewinnung aufgefunden und studiert worden.

In erster Linie ist hier das de Wilde-Reychler'sche Verfahren zu nennen, welches in der Art ausgeübt wird, daß durch einen, mit einem Gemenge von Chlormagnesium und Manganchlorür beschickten Cylinder abwechselnd ein Strom erhitzter Luft resp. Salzsäuregas geleitet wird. Behufs Verhinderung des Schmelzens dieser Mischung setzt man eine gewisse Menge Magnesiumsulfat zu, welches sich an der Reaktion selbst nicht beteiligt.

Dem Prozeß der Chlorentwickelung liegen folgende Gleichungen zu Grunde:



$$3MgCl_2 + 3MnCl_2 + 8O = Mg_3Mn_3O_8 + 12Cl$$



$$Mg_3Mn_3O_8 + 16HCl = 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + 8H_2O + 4Cl.$$

Das Verfahren, welches speziell dem Deaconprozeß gegenüber

1) Chem. Zeitung 1891, 522.
2) Monatsschr. f. Chem. 1891, 464.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 562.
4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 1107.

Vorzüge besitzt, ist Gegenstand sehr eingehender Studien von K. W. Jurisch gewesen, auf welche hier verwiesen werden muß [1]).

Das auf der Zersetzung von Chlorammonium durch Magnesiakugeln in der Hitze beruhende Verfahren zur Erzeugung von Chlor und Salzsäure der Deutschen Solvaywerke [2]), welches das in den beim Solvayprozeß abfallenden Laugen enthaltende Chlor in nutzbarer Form zu gewinnen bezweckt, kann vorläufig nicht als endgiltige Lösung dieser Frage betrachtet werden. So interessant das betreffende, wie auch das von Mond [3]) herrührende Patent in chemischer Hinsicht ist, so scheitert doch vorläufig die Realisierbarkeit beider an den Schwierigkeiten der Beschaffung eines Materials, welches der Einwirkung der Salmiakdämpfe etc. bei hoher Temperatur dauernd widersteht, sowie an dem erheblichen Kohlenaufwand, welcher zur Durchführung der Reaktionen erforderlich ist.

Die Bestrebungen, das Chlormagnesium als Rohstoff für die Chlorgewinnung zu verwerten, haben auch während der letzten Jahre angedauert, wie die neuen Ofenkonstruktionen des Salzbergwerks Neustaßfurt [4]) beweisen. Wenn dieselben auch den älteren Einrichtungen [5]) gegenüber Vorteile bieten mögen, so können sie doch keinen Anspruch auf Vollkommenheit erheben. Schon der Umstand, daß dabei weder die Feuerung mit gasförmigem Brennmaterial noch die mechanische Bewegung der Chargen zum Ausdruck kommt, muß zum Weiterarbeiten in dieser Richtung zwingen, vorausgesetzt, daß der beabsichtigte Zweck überhaupt in befriedigender Weise erreichbar ist.

Bezüglich der Methoden zur Chlorgewinnung, welche Donald [6]) und Davis [7]) ausgearbeitet haben und welche auf der Oxydation von Salzsäure mittelst Salpetersäure beruhen, ist zu bemerken, daß die denselben zu Grund liegende Voraussetzung der verlustlosen Regeneration der Salpetersäure nicht zutrifft, wodurch sie von vornherein als gänzlich aussichtslos erscheinen.

Die übrigen Fortschritte in der Chlor- und Salzsäurefabrikation bestehen in der Entfernung des Schwefeldi- und -trioxyds aus dem bei der Zersetzung des Steinsalzes mit Bisulfat entweichenden unreinen Chlorwasserstoff, welche nach Kolb [8]) dadurch gelingt, daß man das Gas in ähnlicher Weise wie beim Hargreavesverfahren über

1) Chem. Industrie. 1890, 364; 1891, 151.
2) D. R. P. 54540 vom 14. März 1889. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 86.
3) D. R. P. 54211. ibidem 1890, 714.
4) D. R. 54830. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 86.
5) Kosmann, Die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium. Sonderabdruck aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. L. Simion, Berlin 1891.
6) D. R. P. 57122. Zeitschr. f. angew. Chem. 464.
7) Dittmar, Chem. Industrie. 1891, 361.
8) Soc. anon. des manufact. des produits chim. du Nord. Fr. P. 212542 vom 3. April 1891. Chem. Zeitung 1891, 1774.

Kochsalzstücke leitet. Das auf diese Weise gereinigte Produkt läßt sich dann im Deaconapparat leicht auf Chlor verarbeiten.

Zur Ausnützung der in diesem Apparat frei werdenden Reaktionswärme empfiehlt Remsert[1]) das zeitweilige Umkehren der Richtung des Gasstromes, was sich auch beim Hargreaves-Verfahren zweckmäßig erweisen soll.

Für die Herstellung trockenen Salzsäuregases aus wässeriger Säure mittels konz. Schwefelsäure oder Chlorcalciumlauge bringen Solvay u. Co.[2]) ein System von Apparaten in Anwendung, welches sich von dem schon früher von Hasenclever zu demselben Zweck vorgeschlagenen nur in konstruktiver Hinsicht unterscheidet.

Die Abkühlung heißen und feuchten Salzsäuregases kann nach dem Patent des Salzbergwerkes Neustaßfurt[3]) in der Art ausgeführt werden, daß man das Gasgemisch über Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w. streichen läßt. Dabei schmelzen diese Salze unter Wasseraufnahme in ihrem Krystallwasser und fließen dann in Form konzentrierter Laugen ab, aus welchen sie beim Erkalten wieder auskrystallisieren.

Einen verbesserten Kondensationstopf für Salzsäure schlägt Wimpf[4]) vor; doch läßt die von diesem Erfinder gewählte Anordnung immer noch insofern zu wünschen übrig, als sie auf die gleichzeitige Abkühlung des Gases nicht genügend Rücksicht nimmt.

Die weitaus größte Menge des fabrikmässig gewonnenen Chlors gelangt bekanntlich in Form von Chlorkalk oder Chlorat in den Handel. Daneben wird seit kurzem, allerdings nur in ganz untergeordneter Menge, auch flüssiges Chlor hergestellt. Ob sich dieses Produkt allgemeiner einführen wird, entzieht sich einstweilen der Beurteilung; keinesfalls wird es den Chlorkalk zu verdrängen vermögen. Für gewisse Verwendungsarten des Chlors, so insbesondere zur Fabrikation des in der Teerfarbenindustrie benützten Phosgens, bietet jedoch der Gebrauch des flüssigen anstatt des gasförmigen Elementes erhebliche Vorzüge, indem dadurch die Möglichkeit gegeben ist, mit genau bekannten, resp. abgewogenen Mengen sehr reinen Materials operieren zu können. Zum Verflüssigen eignet sich nur trockenes und namentlich luftfreies Chlorgas, welcher Voraussetzung das elektrolytisch erzeugte, oder das nach dem Weldonverfahren erhaltene, nicht aber das beim Deaconprozeß resultierende entspricht.

An Stelle der bekannten, von der Bad. Anilin- und Sodafabrik zu dem in Rede stehenden Zweck konstruierten Kompressionspumpe

---

1) D. R. P. 59556. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 684.
2) D. R. P. 54780 vom 6. Oktober 1889. Chem. Zeitung 1891, 183.
3) D. R. P. 55461 v. 6. März 1890. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 154.
4) D. R. P. 58413 vom 10. Februar 1891. Chem. Zeitung 1891, 1603.

bedient sich J. Marx[1]) einer Vorrichtung, in welcher aus Chlor und Wasser zunächst Chlorhydrat hergestellt wird. Diese Verbindung wird dann durch Erwärmen in dem geschlossenen Gefäßsystem in Wasser und reines Chlor zerlegt, wobei sich das letztere durch seinen eigenen Druck verflüssigt.

Erheblich einfacher gestaltet sich die Überführung des Chlorgases in tropfbar flüssige Form durch Abkühlen auf eine Temperatur von —40⁰. Wenn man hierzu eine bleierne Kühlschlange verwendet, welche sich in einem mittelst Linde'scher Eismaschinen abgekühlten Medium, wie Alkohol, Xylol etc. befindet, so geht die Verflüssigung sehr leicht von Statten, und da die dauernde Unterhaltung dieser niedrigen Temperatur keine Schwierigkeiten bietet, so ist ein Grund für das Arbeiten unter Druck nicht ersichtlich.

b) Chlorprodukte. Zur Herstellung von Chlorkalk hat Hasenclever[2]) einen mechanischen Apparat konstruiert, welcher aus einer Anzahl horizontal über einander liegender, unter sich durch Stützen verbundener Rohre besteht. Jedes Rohr ist mit einem gleichzeitig als Transportschnecke dienenden Rührwerke versehen, welches den dem Rohr von oben zugeführten Kalk in einer dem Chlorstrom entgegengesetzten Richtung bewegt. Aus dem untersten Rohr gelangt dann der fertige Chlorkalk direkt in das Packgefäß.

Wenn sich der Apparat — woran kaum zu zweifeln ist — allgemeiner einzuführen vermag, so hat der Erfinder desselben dem mit der Chlorkalkfabrikation beschäftigten Personal eine wahre Wohlthat erwiesen, und auf dem Gebiet des Arbeiterschutzes einen Erfolg zu verzeichnen, wie er durch viele Gesetzesparagraphen nicht wirksamer hätte erreicht werden können.

Die auf die Herstellung von Kaliumchlorat bezüglichen Veröffentlichungen beschränken sich auf eine Notiz von Grüneberg[3]), nach welcher der Ersatz des Kalkes durch Magnesia allgemeinere Verbreitung gefunden hat, sowie auf die der Tagespresse entnommene Nachricht, daß in Vallorbe eine elektrolytische Anlage zur Gewinnung von Chloraten in Betrieb genommen ist. Die lokalen Verhältnisse für die Strombeschaffung sind dort derart günstig[4]), daß man auf die weitere Entwickelung des Unternehmens gespannt sein darf.

Analyse: Eine neue Tabelle der Volumgewichte reiner Salzsäuren verschiedener Konstruktion ist von Lunge und Marchlewski[5]) ausgearbeitet worden.

---

1) D. R. P. 56823 vom 7. Oktober 1890. Chem. Zeitung 1891, 963.
2) Chem. Industrie. 1891, [14.] 189.
3) Chem. Industrie. 1891, [14.] 61. Musspratt u. Eschelmann, Engl. Pat. 2786 vom 16. Februar 1889 verwenden statt Magnesia Magnesiahydrat.
4) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. 1892, 227.
5) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1891, 183.

Zur Bestimmung des in der rohen Säure häufig vorkommenden Arsengehaltes hat M. Kretschmar[1]) Beiträge geliefert.

Die Untersuchung von Chlorkalk empfiehlt Vanino[2]) in der Art vorzunehmen, daß die Menge von Sauerstoff gemessen wird, welche ein bekanntes Quantum des Hypochlorits mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt.

Fabrikation der Alkalidichromate.

Die ihrem ganzen Wesen nach sich eng an die chemische Großindustrie anschließende Fabrikation der Alkalidichromate hat in den letzten Jahren im Deutschen Reich einen bedeutenden Aufschwung genommen. Der englische Import ist stark zurückgetreten und wird heute sogar umgekehrt viel Dichromat von deutscher Seite nach England exportiert. Zweifellos wird dieses Verhältnis auch für die nächste Zukunft bestehen bleiben, indem der Natur der Sache nach ein Grund für die Superiorität der englischen Fabrikation nicht vorhanden ist.

Das seit längerer Zeit gebräuchliche Verfahren zum Rösten des Chromeisensteins unter Zusatz von Soda und Kalk in Flammöfen verschiedener Konstruktion hat sich heute so fest eingebürgert, daß es nicht leicht zu Gunsten eines anderen aufgegeben werden wird, zumal da es in Hinsicht auf Vollständigkeit des Aufschließens nur wenig zu wünschen übrig läßt. Auch eine Änderung der Erzzuschläge kann kaum wesentlich günstigere Ergebnisse liefern, so daß die von Massignet und Wattel[3]), sowie von Kestner[4]) gemachten neuen Vorschläge zur Chromitverarbeitung voraussichtlich ohne jede Bedeutung für die Technik bleiben werden.

Die ersteren glauben den Röstprozeß dadurch bei niedrigerer Temperatur durchführen zu können, daß sie das Erzpulver mit Kalk und Chlorcalciumlauge zu Ziegeln formen und dann brennen, während der letztere Bariumcarbonat als Zuschlag verwenden will.

Die Aufarbeitung des Röstgutes selbst erfolgt sowohl in England, wie auf dem Continent immer in der Weise, daß demselben durch heißes Wasser das neutrale Chromat entzogen wird. Die heiß filtrierte Lauge liefert dann nach dem Eindampfen und Versetzen mit Schwefelsäure einerseits Sulfat, welches sich bei höherer Temperatur in wasserfreiem Zustand als schwer löslicher Niederschlag ausscheidet und andererseits Natriumdichromat, welches gelöst bleibt. Letzteres krystallisiert dann nach dem Einengen der Lösung beim Erkalten aus und wird, je nachdem die Abkühlung rasch oder lang-

1) Chem. Zeitung 1891, [15.] 299.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 509.
3) D. R. P. 56 217 vom 25. Januar 1890. Chem. Industrie. 1891, 327.
4) Fr. P. 208 809 vom 14. Oktober 1890. Chem. Zeitung 1891, 802.

sam erfolgt, in Form kleiner Kryställchen oder in großen, dem Kaliumsalz ähnlichen Krystallen erhalten. Im einen wie im andern Fall enthalten die Krystalle des Natriumbichromats 2 Mol. H_2O. Auch die durch vorsichtiges Schmelzen von krystallisiertem Salz hergestellte Stückform, welche sich lokaler Beliebtheit erfreut, entspricht dieser Zusammensetzung. Die von Kissling[1]) gemachten Angaben über die Hygroscopicität und das sonstige Verhalten des Dichromats stehen mit anderen Beobachtungen völlig im Einklang.

Das Natriumsalz ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung aller anderen Chrompräparate einschließlich des Kaliumdichromats. Letzteres wird seit geraumer Zeit nur aus der Natriumverbindung auf dem Weg der Umsetzung mit Chlorkalium hergestellt, und sind alle entgegenstehenden Angaben der Lehr- und Handbücher unrichtig.

Bezüglich der Fabrikation anderer Chromverbindungen, insbesondere der als Pigmentfarben viel verwendeten Bleichromate sind ausführliche Mitteilungen von C. O. Weber erschienen, auf welche hier verwiesen werden muß.[2])

Analyse: Zum Aufschließen von Chromeisenstein verwenden Jannasch und Vogtheer[3]) mit Salmiak versetzte Salzsäure, welche sie im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 250—260° einwirken lassen.

E. Smith[4]) empfiehlt beim Schmelzen des Erzes mit Kalihydrat einen elektrischen Strom durch die geschmolzene Masse zu leiten, in welchem Fall der Tiegel selbst als Anode dienen kann.

Zweifellos sind diese Methoden ebenso genau, als das vom Referenten[5]) besprochene Schmelzen mit einem Gemisch von Natronhydrat und Kaliumcarbonat, welches in einigen Fabriken zur Ermittelung des Chromoxydgehaltes des Erzes eingeführt ist.

Zur Bestimmung der Chromsäure schlägt Baumann[6]) eine gasvolumetrische Methode vor, welche sich auf das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen diesen Körper gründet. Die Genauigkeit dieser Methode wird von Lunge[7]) angezweifelt.

Zur Bestimmung des Gehalts des käuflichen Chromgelb an reinem Chromat benutzen Lachand und Lepierre[8]) den alkalimetrischen Weg, welcher sehr genaue Resultate liefern soll.

1) Chem. Zeitung 1891, [15.] 373.
2) Dingl. polyt. Journ. [279.] 139. 210. 232. 284; [282.] 138. 206.
3) Ber. d. Chem. Gesell. 1891, [24.] 3206.
4) Amer. Chem. Journ. 1891, [13.] 414. Ber. d. Chem. Ges. 1891. [24.] 2182.
5) Chem. Zeitung 1891, [15.] 1601.
6) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 135. 332. 450.
7) ibid. 1891, 197. 339.
8) Chem. News. 64. 160.

II. Kaliindustrie.

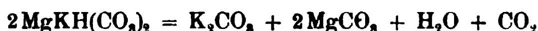
Neue Verfahren zur Aufarbeitung der Staßfurter Kalirohsalze sind zwar im Lauf der letzten Jahre wiederholt vorgeschlagen worden, jedoch hat keines derselben die seit längerer Zeit gebräuchlichen, auf Lösungsprozessen etc. beruhenden, Methoden zu verdrängen vermocht. Die letzteren sind dagegen insofern vervollkommnet worden, als man, wenigstens in einzelnen Fabriken, zur Aufstellung von Vakuumapparaten zum Verdampfen der Salzlösungen geschritten ist. Die dadurch erzielbaren Ersparnisse sind nicht unerheblich und wenn es weiterhin gelingt, die beim Konzentrieren ausfallenden Salze in befriedigender Weise auf rein maschinellem Weg auszutragen, so würde die allgemeine Einführung derartiger Apparate als bedeutender Fortschritt zu bezeichnen sein. Ob speziell die von Pick [1]) konstruierte Austragevorrichtung für in Verdampfapparaten ausfallende Salze den Anforderungen der Praxis entspricht, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden; Bestrebungen in dieser Richtung dürfen jedoch auf das Interesse verschiedener Industriekreise rechnen.

Einzelne ältere Vorschläge zur Gewinnung von Kalisalzen sind weiter ausgearbeitet worden. So ist insbesondere das Engel'sche Patent von dem Salzbergwerk Neustaßfurt [2]) verbessert worden. Nach Engel's Verfahren [3]) wird bekanntlich eine Lösung von Chlorkalium mit Magnesiumcarbonat versetzt und mit Kohlensäure gesättigt. Es scheidet sich dann ein schwerlösliches Doppelsalz von Magnesium-Kaliumbicarbonat ab:



$$2KCl + 3MgCO_3 + CO_2 + H_2O = 2MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2.$$

Der Niederschlag wird von der Chlormagnesiumlauge getrennt und für sich, oder mit Wasser erhitzt, wobei er im Sinne der Gleichung zerfällt.



$$2MgKH(CO_3)_2 = K_2CO_3 + 2MgCO_3 + H_2O + CO_2$$

Nach dem Salzbergwerk Neustaßfurt wird nun das Kaliummagnesiumcarbonat $MgKH(CO_3)_2.4H_2O$ zur Entfernung der anhängenden Alkalichloride mit einer Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltendem Wasser gewaschen, worin das Doppelsalz fast ganz unlöslich ist. Um der beim Eindampfen dieser Lösung stattfindenden Ausscheidung von neutralem Carbonat und der damit verbundenen Inkrustation der Heizröhren vorzubeugen, wird die Flüssigkeit vor dieser Operation mit heisser Luft, Wasserdampf oder Magnesia behandelt und auf diese Weise zuerst von Bicarbonat befreit. [4])

1) D. R. P. 55316 vom 19. April 1890. Chem. Zeitung 1891, 375.
2) Wagners Jahresber. 1881, 228.
3) D. R. P. 55182 v. 22. März 1890. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 251.
4) D. R. P. 57721 vom 18. November 1890. ibid. 1891, 462.

Von solchen Verfahren, welche zur Verarbeitung der Rohsalze andere Wege einschlagen, ist besonders dasjenige der Chemischen Fabrik Buckau[1]) zu nennen. Nach demselben werden die in diesen Salzen enthaltenen Chloride zunächst durch Behandeln mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt, worauf die wäßrige Lösung der letzteren behufs Abscheidung der Magnesia mit Kalk versetzt wird. Die von dem ausgefallenen Gemenge von Magnesia und Gyps abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit einer Schwefelbariumlösung gemischt. Hierdurch fällt Bariumsulfat aus, welches eventuell regeneriert werden kann, während die Alkalisulfide in Lösung bleiben. Durch Einleiten von Kohlensäure können diese in Bicarbonate von verschiedener Löslichkeit übergeführt und nach der Trennung in einfache Carbonate umgewandelt werden.

So richtig die Lösung des Problems von rein chemischem Standpunkt aus auch sein mag, so dürfte die Ausführung doch in technischer Hinsicht auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen, und selbst bei Verarbeitung chlorarmer Produkte wie Kainit kaum rentabel sein.

Bezüglich sonstiger Methoden zur direkten Gewinnung von Pottasche aus Rohsalzen ist diejenige von Dupré[2]) zu erwähnen. An Stelle des schon früher von ihm vorgeschlagenen Kaliumsulfats verwendet derselbe neuerdings das durch Umsetzen von Sylvenit mit Glaubersalz erhältliche Kaliumnatriumsulfat, welches auch aus Schoenit und Kainit mittelst Chlorkalium gewonnen werden kann. Aus dem Doppelsalz soll dann durch Behandeln mit Natriumcarbonat bei Gegenwart von Wasser Kaliumcarbonat hergestellt werden. In einem späteren Patent zieht jedoch der Erfinder[3]) selbst vor, das Kaliumnatriumsulfat zunächst mittelst Chlorkalium auf reines Kaliumsulfat zu verarbeiten.

Ob das Verfahren von Jannasch,[4]) welches auf der Umsetzung von Bariumcarbonat mit einer heißgesättigten Kaliumsulfatlösung zu Bariumsulfat und Kaliumcarbonat basiert, in größerem Maßstab für die Verarbeitung von Kainit auf Pottasche verwertet wird, ist bislang nicht allgemeiner bekannt geworden. Auch in wie weit sich andere Verfahren, so insbesondere das elektrolytische, zur Gewinnung von Pottasche einbürgern werden, läßt sich zur Zeit nicht übersehen. Für die Herstellung kaustischer Pottasche direkt aus Chlorkalium hat die Elektrolyse in der Chemischen Fabrik Griesheim Anwendung gefunden[5]) und werden dort bereits beträchtliche Mengen Kalihydrat auf diesem Weg fabriziert. Das mit 2 Mol. Wasser in Tafelform krystalli-

---

1) D. R. P. 57707 vom 13. Mai 1890. Chem. Industrie. 1891, 499.
2) D. R. P. 52163 vom 19. Juli 1889. Chem. Industrie. 1891, 29.
3) D. R. P. 58826 v. 13. Juli 1890. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 609.
4) D. R. P. 51224 vom 27. November 1888. Chem. Industrie. 1890, 315.
5) Stroof, Chem. Zeitung 1891, 1319.

sierende Produkt entspricht in seinem Gehalt (75 % KOH) annähernd dem Stangenkali des Handels, ist aber sehr viel reiner als das letztere.[1]) Außer zur Fabrikation von Schmierseife findet das Aetzkali besonders zur Herstellung von Oxalsäure steigende Verwendung.

Das nächst dem Chlorid, Sulfat und Carbonat wichtigste Salz, das Nitrat, hat im Lauf der letzten Jahre in Folge der Einführung des rauchschwachen Pulvers etc. an Bedeutung verloren. Dementsprechend ist die Produktion an Konversionssalpeter sehr erheblich zurückgegangen und würde man nötigen Falles in der Zukunft im Stande sein, den nur noch geringen Bedarf an Kalisalz aus den indischen Salpeterlagern vollauf zu decken.

Als für die Entstehungsgeschichte der Staßfurter Kalisalzablagerungen von Interesse, ist das von Neimke[2]) konstatierte Vorkommen von Chlorammonium im Carnallit und den daraus hergestellten Produkten zu erwähnen.

---

1) Wegen seiner Eigenschaft, in der Schmelzhitze auch edle Metalle, insbesondere Silber, stark anzugreifen, läßt sich das Kalihydrat nicht in hochprozentiger und zugleich reiner Qualität herstellen, wie dies beim Natronhydrat möglich ist. Es empfiehlt sich deshalb in allen Fällen, wo es sich um bloße Wasserentziehung u. s. w. handelt, an Stelle des immer noch 20 % Wasser enthaltenden Stangenkalis das leicht erhältliche, ganz wasserfreie Ätznatron des Handels zu verwenden.

2) Chem. Zeit. 1891. [15] 915.

Explosivstoffe.

Von

C. Häussermann.

Um die Übersicht über die verschiedenen Produkte, deren Explosivkraft technisch verwertbar ist, zu erleichtern, empfiehlt es sich, der Aufzählung der einzelnen in den Patentschriften etc. vorgeschlagenen Mischungen eine Besprechung der bei der Fabrikation der Nitrocellulose und des Nitroglycerins erzielten Fortschritte voranzustellen. Beiden Körpern kommt annähernd dieselbe Bedeutung zu und bilden sie die Basis zahlreicher Sprengstoffpräparate.

a) Nitrocellulose: Als Material für die Herstellung der niedrigeren wie der höheren Nitrierungsstufen der Cellulose dient bis jetzt überwiegend Baumwolle und kommen diesem Rohstoff gegenüber andere Natur- oder Kunstprodukte vorläufig nicht in Betracht.

Im allgemeinen verwendet man des billigeren Preises wegen Abfälle von Baumwolle, welche zunächst durch succesive Behandlung mit Natronlauge, Chlorkalklösung und Wasser möglichst sorgfältig gereinigt werden. Die einzelnen Manipulationen, sowie die Anforderungen, welche an die gereinigte Faser gestellt werden, sind eingehend von Herzog[1]) erörtert worden. Die Reinigung selbst verfolgt einen doppelten Zweck. Einesteils soll sie die Verwendung eines möglichst gleichförmigen und einheitlichen Ausgangsmaterials sichern, was im Interesse der konstanten Zusammensetzung der daraus zu erzeugenden Schießwolle erforderlich ist, und andererseits soll durch die vorhergehende Entfernung des Fettes das rasche Eindringen der Salpeterschwefelsäure bei der darauf folgenden Nitrierung erleichtert werden.

Diese Gesichtspunkte kommen in keiner Weise bei dem Patent von Kolf[2]) zum Ausdruck, nach welchem so heterogene Materialien wie Malzkörner und Kokkusnußmehl an Stelle reiner Cellulose der Nitrierung unterworfen werden.

1) Centralbl. f. Textilindustrie. 1890, 975.
2) D. R. P. 56 786 vom 4. Mai 1890. Chem. Zeitung 1891, 964.

Weiterhin kann an dieser Stelle auch das Patent von Lundholm und Sayers[1]) ausgeschieden werden, weil die Beschaffung der darin angezogenen nitrierten Hydro- und Oxycellulosen mit größerem Kostenaufwand verknüpft ist, als diejenigen der natürlichen Cellulose.

Die auf den Reinigungs- und Trockenprozeß folgende Behandlung der Baumwolle mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche je nach Konzentration, Zeitdauer und Temperatur zu Kollodium- oder zu Schießwolle führt, ist schon früher ausführlich von v. Lenk beschrieben worden. Eine übersichtliche Darstellung aller hierbei in Frage kommenden Details, einschließlich der Behandlung der fertigen Wolle, ist kürzlich in Form eines selbstständigen Werkes erschienen[2]).

Nennenswerte Fortschritte sind neuerdings nur in den zum Nitrieren dienenden Einrichtungen gemacht worden und ist hier namentlich das mit Absaugevorrichtung für die Mischsäure versehene Nitriergefäß der Rhein.-Westfälischen Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft[3]), der im wesentlichen aus einer geschlossenen Centrifugalmaschine bestehende Nitrier- und Trockenapparat der Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengießerei[4]), sowie der bei Verwendung endlosen Materials ein kontinuierliches Arbeiten ermöglichende Apparat von Mowbray[5]) zu nennen.

Die Regenerierung der bei der Nitrocellusefabrikation abfallenden Säure nach dem Verfahren von Chardonnet hat bereits Erwähnung gefunden.

Zum Zweck der Umwandlung der Kollodium- oder Schießwolle in eine plastische Masse ist zunächst eine, die völlige Veränderung ihrer Struktur bewirkende, Behandlung mit Lösungsmitteln (Gelatinieren) erforderlich[6]). Das Formen des ev. getrockneten Materials in Schnüre, Plättchen, Körner und Würfel stellt eine mechanische Prozedur dar, welche auf die verschiedenste Weise vorgenommen werden kann. Von im Lauf des Jahres 1891 bekannt gewordenen Neuerungen in dieser Richtung ist das Patent von Anderson[7]) zu nennen,

1) D. R. P. 55 650 vom 12. September 1889. Auszüge aus den Patentschriften 1891, 265.

2) Plach, Die gepreßte Schießwolle. Pola 1891.

3) D. R. P. 54 077 vom 22. Februar 1890. Dingl. polyt. Journ. 282. 61.

4) D. R. P. 58 381 vom 26. November 1890. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 683.

5) D. R. P. 59 929 vom 10. Juni 1890. Auszüge aus den Patentschriften 1891, 1136.

6) Lepsius, Das alte und das neue Pulver. Vortrag, gehalten in der 1. allgem. Sitzung der 64. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Halle a/S. 1891.

7) D. R. P. 57 427 vom 27. November 1890. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 470.

nach welchem das Zerschneiden mittels einer mit Messern versehenen Maschine ausgeführt wird. Auf ein Verfahren zur Herstellung gekörnter Nitrocellulose durch Behandeln der gelatinierten Substanz mit heißem Wasser hat C. Pieper[1]) ein Patent erhalten.

Zum Trocknen des geformten Materials, wie überhaupt aller Explosivstoffe, empfiehlt sich der mit zahlreichen Sicherheitsventilen versehene Vakuumtrockenapparat von Passburg[2]), durch dessen Anwendung die Explosivgefahr bedeutend reduziert wird.

Um dem gekörnten Pulver eine steigende Brisanz zu erteilen, hat v. Romocki[3]) vorgeschlagen, die äußeren Schichten der einzelnen Körner durch Behandeln mit Kalilauge etc. zu niedrigeren Kollodiumstufen zu reduzieren.

Wie jedoch Versuche von Will[4]) und von Mühlhauser[5]) ergeben haben, bewirken Alkalien keineswegs eine glatte Abspaltung von Salpetersäureresten aus der Nitrocellulose, sondern es findet eine tiefgreifende Zerstörung des Moleküls der letzteren statt, so daß der vom Erfinder beabsichtigte Zweck nicht erreicht werden dürfte.

Ueber die mit neueren Pulvern erzielten Schießresultate s. Dingler's Polyt. Journ. 281. 97 ff.

b) Nitroglycerin. Die Fabrikation des Nitroglycerins ist unter besonderer Berücksichtigung der dabei erforderlichen Schutzmaßregeln so eingehend von Scheiding[6]) besprochen worden, dass sich die Berichterstattung ausschließlich auf die Mitteilung der wenigen, durch die Patentschriften bekannt gewordenen, diesbezüglichen Neuerungen beschränken kann.

Nach einer von Liebert[7]) herrührenden Angabe soll durch den Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak zur Nitriersäure einer plötzlichen Zersetzung des Nitroglycerins vorgebeugt werden, weil dadurch die salpetrige Säure zerstört wird. Es steht jedoch fest, daß bei Einhaltung der richtigen Bedingungen bei der Nitrierung und bei Verwendung der gewöhnlichen Salpetersäure von 1.50 spez. Gew., welche nur ca. 0,5% ihres Gewichts an niedrigeren Oxyden des Stickstoffs enthält, der Prozess selbst so glatt verläuft, daß das Heranziehen des genannten Hilfsmittels überflüssig ist.

Bezüglich des Vorteils, welchen ein Zusatz von Methyl- u. s. w. Alkohol und Schwefelsäure zu dem zu nitrierenden Glycerin bieten soll[8]), ist zu bemerken, daß der beabsichtigte Zweck der Verhin-

1) D. R. P. 57399 vom 26. Januar 1890. Chem. Zeitung 1891, 1058.
2) Dingl. polyt. Journ. 283. 102. D.R.P. 56330 vom 15. Januar 1890.
3) D. R. P. 54818 vom 22. Nov. 1889. Zeitschr. f. ang. Chemie. 1891, 33.
4) Ber. d. Chem. Gesell. 24. 400.
5) Dingl. polyt. Journ. 283. Heft 4. 6.
6) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 609.
7) D. R. P. 51660.
8) D. R. P. 58957 vom 17. August 1990. Chem. Zeitung 1891, 1716.

derung des Krystallisierens des fertigen Nitroglycerins zweckmäßiger auf andere Weise erreicht werden könnte. Auf die fabrikmäßige Gewinnung des Nitroglycerins wird voraussichtlich weder die eine noch die andere dieser Neuerungen Einfluß auszuüben vermögen.

Das fertige Nitroglycerin wird, wie bekannt, entweder mit indifferenten Körpern, welche sich an der Explosion nicht beteiligen, vermengt, oder aber mit Substanzen zusammengebracht, welche selbst aktiv in die Zusammensetzung des Gemisches eintreten. In der ersten Richtung, welche die Dynamitfabrikation im engeren Sinne repräsentiert, sind neue Arbeitsweisen etc. nicht bekannt geworden; in der zweiten konzentriert sich das Interesse ausschließlich auf das als Sprenggelatine bezeichn te Gemenge von Nitroglycerin mit Nitrocellulose, welches die Substanz des Nobel'schen Pulvers[1]) bildet. In der Herstellung dieses Präparates (Ballistit etc.) ist insofern ein bedeutender Fortschritt erzielt worden, als es gelungen ist, die Nitrocellulose in noch wasserhaltendem Zustand mit Nitroglycerin zu gelatinieren und dadurch diese Operation[2]) zu einer verhältnismäßig einfachen und wenig gefährlichen zu gestalten. Man kann dabei nasse Collodiumwolle[3]) und Nitroglycerin in beinahe beliebigen Mengenverhältnissen mit einander vereinigen und Sprenggelatinen herstellen, welche 50 $^0/_0$ und mehr Nitrocellulose enthalten, vorausgesetzt, daß letztere einer niedrigen Nitrierungsstufe entpricht, indem die höheren nur unvollständig gelatinieren. In diesen Gemengen ist die brisante Wirkung des Nitroglycerins so bedeutend abgeschwächt, daß sie einer Verwendung als Geschosstreibmittel (Schießpulver) fähig sind. Die Explosion pflanzt sich insbesondere in der zerkleinerten Gelatine langsamer fort, als in Nitroglycerin selbst und der dabei auftretende Gasdruck bleibt innerhalb der für Gewehrläufe und Geschützrohre zulässigen Grenzen.

Wie die bekannten Schießversuche des Grusonwerks dargethan haben, erfüllt das Nobel'sche Pulver alle in Hinsicht auf Gleichmäßigkeit, ballistische Wirkung und Rauchschwachheit gestellten Anforderungen. Die allein noch offene Frage, ob es auch bei längerer Aufbewahrung absolut unverändert bleibt[4]), kann nur auf Grund mehrjähriger sorgfältigster Beobachtung entschieden werden.

c) Sonstige Nitrokörper. Der nahe liegende Gedanke, in andere, leicht im Zustand genügender Reinheit erhältliche Materialien Nitrogruppen oder Salpetersäurereste einzuführen, hat die Aktiengesellschaft Dynamit Nobel[5]) zur Herstellung von Nitrostärke veranlaßt. Ob dieses Produkt der Nitrocellulose gegenüber Vorzüge be-

1) D. R. P. 51471 vom 3. Juli 1889. Chem. Industrie. 1890. [13.] 167.
2) D. R. P. 56785 vom 2. Mai 1890. Chem. Zeitung 1891, 964.
3) Techn. Chem. Jahrbuch 1890—91, [13.] 161.
4) Guttmann, Dingl. polyt. Journ. 278. 25.
5) D.R.P. 57711 vom 11. Juli 1890. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 611.

sitzt, wird die in Angriff genommene Untersuchung lehren. In gleicher Absicht hat v. Dahmen[1]) die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlen- und Braunkohlenteers sowie des Petroleums mit Salpetersäure behandelt. Daß hierbei in Folge der wechselnden Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen leicht ungleichmäßig zusammengesetzte Produkte erhalten werden, ist einleuchtend, und dieser Umstand genügt allein, den Werth des „Verfahrens“ in Frage zu stellen. Außerdem ist es in Rücksicht auf den Verbrauch an Salpetersäure rationeller, anstatt von rohen Teerdestillaten etc. von bestimmten chemischen Individuen auszugehen.

Welche Vorteile die Verwendung reiner Stoffe bietet, hat Referent[2]) an dem Beispiel des Trinitrotoluols gezeigt, welches sich den aus Teeröle und Salpetersäure hergestellten Mischungen weit überlegen erwiesen hat.

d) Nitrat- oder Chloratmischungen. Wie aus der geringen Anzahl der im Jahre 1891 auf derartige Mischungen erteilten Patente hervorgeht, bricht sich die Überzeugung, daß neue Erfindungen dieser Art nur unter besonderen Verhältnissen Aussicht auf Erfolg haben, mehr und mehr Bahn. Es ist früher vielfach übersehen worden, daß alle Sprengstoffkombinationen gewissen Anforderungen an Stabilität etc. entsprechen müssen, und dieser Umstand erklärt bis zu einem gewissen Grade die Thatsache, daß trotz der stattlichen Zahl von Patenten in Klasse 78 die Summe der wirklich brauchbaren nur gering ist.

Von bereits bekannten Mischungen hat das aus Kaliumchlorat und Carnaubawachs bestehende v. Brauksche Schießpulver eine Verbesserung durch Zusatz von Tragant[3]) erfahren. Ob das von Thorn, Westendorf und Pieper[4]) als Schießpulver vorgeschlagene Gemenge von Nitrophenolen mit Bariumnitrat und Paraffin eine allgemeinere Verbreitung finden wird, muss dahin gestellt bleiben.

e) Schwarzpulver: Die Fabrikation des Schwarzpulvers ist in den letzten Jahren mehr und mehr in den Hintergrund getreten, wenn auch immer noch ansehnliche Mengen, so namentlich von Jagd- und Sprengpulvern, angefertigt werden.

Die bei der Zersetzung derartiger Pulver vor sich gehenden Reaktionen sind Gegenstand eingehender Studien von Debus[5]) gewesen, über welche hier kurz berichtet werden soll.

In einer an seine früheren Arbeiten anschließenden Abhandlung über die chemische Theorie des Schießpulvers legt jetzt Debus das Ergebnis seiner umfassenden Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Leistungsfähigkeit der verschiedenen Pulversorten

1) D. R. P. 56 682 vom 2. April 1890. Chem. Zeitung 1891, 1603.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 508. 661.
3) D. R. P. 57 732 v. 20. August 1890. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 469.
4) D. R. P. 58 379 vom 12. Oktober 1891, 1603.
5) Annal. d. Chem. **265**, 257.

dar. Indem dieser Forscher davon ausgeht, daß das Kohlenoxyd der Pulvergase seine Entstehung einer sekundären Reaktion — der Einwirkung des überschüssigen Kohlenstoffs auf Kohlensäure — verdankt und daß die relativen Mengen der Verbrennungsprodukte des Pulvers nur von den relativen Mengen seiner Bestandteile und nicht von dem während der Verbrennung herrschenden Druck abhängig sind, gelangt er zunächst zur Aufstellung dreier Elementarpulversätze, deren Mischungen alle Pulver von rationeller Zusammensetzung einschließen. Die Eigenschaften der verschiedenen Pulver erscheinen dann als Ausdruck der Umsetzung dieser drei nach bestimmten Gleichungen verbrennenden Sätze. Die dabei entstehenden Gasvolumina lassen sich ebenso wie die dabei frei werdenden Wärmemengen auf rechnerischem Wege ermitteln und sind die so erhaltenen Werte mindestens ebenso genau, als die durch direkte Messung gefundenen. Da nun das Produkt aus diesen beiden Größen der Energie des Pulvers proportional ist, so kann auch das Verhältnis, in welchem die Leistungsfähigkeit verschiedener Pulver zu einander steht, direkt aus ihrer Zusammensetzung berechnet oder auf graphischem Wege ermittelt werden.

Von dem übrigen Inhalt der bedeutsamen Abhandlung sei nur noch erwähnt, daß nach den Versuchen von Debus die Verbrennung des Pulvers durch die Entzündung des Schwefels eingeleitet wird, welcher den Salpeter und die Kohle auf die Reaktionstemperatur erhitzt.

Hiermit steht auch das Verhalten des Pulvers im luftleeren Raume sowie unter großem Druck im Einklang und erscheint nunmehr die theoretische wie die praktische Seite der Schwarzpulverfrage als endgiltig abgeschlossen.

Eine von Debus abweichende Umsetzung nimmt v. Wuich[1]) an, welcher auch die Zersetzungen und Verbrennungstemperaturen anderer Sprengstoffe in den Kreis seiner Untersuchungen einbezogen hat.

f) Initialzündungen: Ob die von Wors & Gregory[2]) empfohlene Mischung von Phosphor, Kaliumchlorat und Paraffin einer Verwendung als Zündsatz fähig ist, erscheint mindestens fraglich.

g) Analyse: Über die Analyse von Dynamiten etc. macht Scheiding[3]) Mitteilungen; das Verhalten der nitrierten Cellulose unter dem Mikroskop bespricht Morton-Liebschütz[4]).

1) Mitth. über Gegenstände des Artill.- und Geniewesens. 1891, 67.
2) D. R. P. 57 404 v. 5. Juni 1890. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 469.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 614.
4) Monit. scientif. 1891, 119.

Technologie der Kohlehydrate und Gärungsgewerbe.

Von

M. Märcker und **L. Bühring.**

1. Zuckerfabrikation.

Dem Anbau der Zuckerrübe, des für die Landwirtschaft so wichtigen Rohmaterials der Zuckerfabriken, hat man seit langen Jahren die größte Aufmerksamkeit und Pflege angedeihen lassen. Auch seitens der Versuchsstation Halle sind seit 1880 ununterbrochen Anbauversuche durchgeführt, die im Vereine mit den Bestrebungen der Rübensamenzüchter zu glänzenden Resultaten geführt haben. Innerhalb dieser 11 Jahre ist es gelungen, durch sorgfältige Auswahl der zuckerreichsten Rüben zu Samenträgern bei geeigneter Düngung und Pflege den Zuckergehalt des Saftes um volle 4 %, den Reinheits-Quotienten aber um 6 % zu steigern. Nach diesen Ergebnissen der Untersuchungen kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die Anreicherung der Rübe an Zucker durch die Maßregeln der Züchtung bei gleichbleibendem Nichtzuckergehalt durch einfache Addition von Zucker erfolgt. Zwar stellte sich mit diesem Anwachsen des Zuckers im Safte, auf welches die Zuckerfabrikanten unter der Materialsteuer das äußerste Gewicht legen mußten, infolge Verkleinerung der Rübenform Mindererträge an geernteten Rüben und ein geringes Heruntergehen des Saftgehaltes ein, aber nichtsdestoweniger erntete man mit der verfeinerten Rübe Klein-Wanzlebener Abstammung, der für deutsche Verhältnisse ganz besonders bewährten Sorte, größere Zuckermengen pro Morgen, als mit massigerem, niedrigprozentigerem Material. Heute, unter der veränderten Steuergesetzgebung, werden die Bestrebungen der Züchter auf die Erzielung einer Rübe zu richten sein, welche mit dem größten Saft- und Zuckergehalt den denkbar

höchsten Ertrag vereinigt, weil derartige, saftreiche Rüben sich am leichtesten zu Schnitzeln für das Diffusionsverfahren verarbeiten lassen und am schnellsten und vollständigsten ihren Zucker bei der Diffusion hergeben. Nach dem genannten Verfahren erfolgt in neuerer Zeit ausschließlich die Gewinnung des Dünnsaftes, welchen man durch wiederholte, sorgfältige Scheidung mit Kalk und darauf folgende Saturation mit Kohlensäure und schwefliger Säure soweit reinigt und entfärbt, daß die früher allgemein übliche Filtration des in Filterpressen entschlammten Dünn- und Dick-Saftes über Knochenkohle umgangen und durch mechanische Filter der verschiedenartigsten Konstruktionen ersetzt werden kann. Zur Erzielung dieses günstigen Resultates sind in der Regel 4 Saturationen erforderlich, und zwar giebt man zur ersten Saturation des sorgfältig von Pülpe befreiten Saftes 2,5 % vom Rübengewicht an Kalk bei Temperaturen von 70—80° C., saturiert dann mittels Kohlensäure auf 0.12 Alkalität des Saftes herunter und drückt durch die Filterpressen; bei der zweiten verwendet man in der Siedehitze $^1/_4$ % Kalk und saturiert auf 0.04 Alkalität; der von neuem entschlammte Saft wird ohne weiteren Zusatz von Kalk mit schwefliger Säure auf 0.02 saturiert und passiert zum drittenmale die Filterpresse. Die vierte Saturation erfolgt beim Dicksaft unter geringer Kalkgabe mittels Kohlensäure bis auf 0.02.

Bei dieser Behandlung des Saftes bleiben nach Beuster[1 u. 2]) viele organische Nichtzuckerstoffe unzersetzt und nicht unbedeutende Mengen von Kalksalzen organischer Säuren gelöst, welche sich zum Teil bei der Konzentrierung des Saftes an den Heizröhren der Verdampfapparate in störender Weise ausscheiden, zum Teil aber auch in den Dicksaft gelangen und hier beim Kochen auf Korn nicht nur die Arbeit erschweren, sondern auch bis zu gewissem Grade die Krystallisation des Zuckers ungünstig beeinflussen. Er schlägt daher ein Scheidungsverfahren vor, welches auf der kombinierten Anwendnng von Soda und Baryt beruht, vermittelst deren er die Bildung von unlöslichen, organischen Barytverbindungen erreicht, aus welchen bei dem später erfolgenden Kalkzusatz selbst bei Siedetemperatur keine löslichen Kalksalze entstehen. Je nach Beschaffenheit der Rüben verwendet man pro 1000 Zentner 25—50 ^{kg} Soda, welche man am besten schon in die Diffuseure einträgt, versetzt den aus der Diffusionsbatterie abgelassenen, auf 60° C. erhitzten Saft mit 5—7,5 ^{kg} Barythydrat und schließlich mit 250—300 ^{kg} Calciumhydrat in Form von Kalkmilch zur Klärung und Vermehrung des Niederschlages. Die weitere Verarbeitung des geschiedenen Saftes mit Hilfe von Kohlensäure und schwefliger Säure erfolgt in der bisher üblichen Weise.

---

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **26**, No. 4, p. 54.
2) Patent Kl. 89. 55171. 1890.

Über die Vermeidung der Kalksalze in den Säften und die konstante Zusammensetzung der nach dem Soda-Barytverfahren erzeugten Füllmassen und Syrupe berichtet Beaufret[1]):

Die Reinigung der Rübensäfte mit krystallisiertem Barythydrat ($Ba(OH_2) + 8H_2O$) und kohlensaurem Natron beruht auf der Eigenschaft der im Diffusionssafte vorhandenen, organischen Säuren, leicht lösliche Natronsalze zu liefern, welche sich mit Ätzbaryt in unlösliche Verbindungen umsetzen, die durch Kohlensäure nicht zerlegt werden, also zur Bildung von löslichen, organischen Kalksalzen das Material nicht mehr abgeben können. Nach seiner Vorschrift verwendet man pro 100 kg Rüben 1 kg reines, kohlensaures Natron, welches man dem mit frischen Schnitzeln beschickten Diffuseur in berechneten Mengen beifügt. Den abgezogenen Saft erhitzt man schnell auf 85° C., mischt denselben in diesem Augenblicke mit dem gleichen Prozentsatz krystallisierten Barythydrats, hält einige Minuten auf dieser Temperatur und versetzt dann mit Kalk in gleichem Verhältnis. Während der ganzen Dauer der Fabrikation bleibt diese Kalkmenge konstant. Bei bedeutender Veränderung der Rüben wird nur der Barytzusatz gesteigert, dessen Wirkung übrigens nur bei 85° C eine vollständige ist und sich bei der ersten und zweiten Saturation durch ein bedeutendes Freiwerden von Ammoniakdämpfen äußert. Die Saturationen verlaufen sehr lebhaft, die Säfte dekantieren sofort und vollständig, die Filtration wird erleichtert und der Kalk bei der zweiten Saturation vollkommen aus dem Safte entfernt, so daß die nur von Kali und Natron herrührende Alkalinität beibehalten werden muß. Die erhaltenen, farblosen und absolut klaren Dicksäfte verkochen sich sehr leicht und ohne Bildung von Inkrustationen, noch die zweiten, dritten und vierten Produkte krystallisieren vorzüglich und liefern weniger gefärbten Zucker, als das gewöhnliche Verfahren. Die Hauptvorteile des Soda-Baryt-Verfahrens liegen nach Beaufret in der ganz bedeutend abgekürzten Fabrikation.

Die Kommanditgesellschaft Höndorf, Becker & Co.[2 u. 3]) in Magdeburg empfiehlt, der endgültigen Reinigung der Zuckerkräfte durch Barytverbindungen eine Vorscheidung mittels Kalk und darauf folgender Saturation mit Kohlensäure unterhalb der Siedetemperatur voraufgehen zu lassen. Die Verwendung des Baryts erfolgt in Form von Baryumsaccharat, welches man aus den schwer krystallisierenden Ablaufprodukten der Füllmassen herstellt, in Quantitäten von 0,1—0.3% vom Rübengewicht dem bereits mit Kalk geschiedenen, unaufgekochten und entschlammten Safte hinzufügt, den letzteren jetzt aufkocht, mit Kohlensäure bis zur gewöhnlichen Alkalität saturiert,

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 2, p. 13.
2) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 7, p. 68.
3) P. Kl. 89. 58 378. 1890.

filtriert und später wie üblich behandelt. Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber den sonst empfohlenen, ähnlichen liegen in der Verwendung des wertvolleren und energischer wirkenden Reinigungsmittels nach Erschöpfung der reinigenden Kraft des Kalks und in der Anreicherung des Saftes an Zucker durch das aus geringwertigem Material gewonnene Baryumsaccharat.

Reinecke[1]) erzeugt durch Behandlung der Rübensäfte in den Diffusionsapparaten mit Oxalsäure und darauf folgende Scheidung mit Kalk und Kohlensäure helle, hochprozentige Zucker und Füllmassen mit niedrigem Aschengehalt. Derselbe verwendet entsprechend dem Kalkgehalt der rohen Rübensäfte für 500 Zentner Rüben ca. 1 Pfd. Oxalsäure, welche er in der Diffusionsbatterie gleichmäßig vertheilt. Der von der Diffusion kommende Saft wird mit 2.5% Kalk geschieden und mit Kohlensäure auf 0,04 Alkalität saturiert. Im so behandelten, entschlammten Safte müssen 0.01—0.02 der alkalischen Reaktion vom Kalke herrühren, weil der letztere die Färbung des erzeugten Zuckers bewirkt; kalkfreie Säfte geben dunkle, mißfarbige Produkte. Treten bei der Entschlammung nach der einfachen Saturation Schwierigkeiten in den Filterpressen auf, so ist es notwendig, zu einer doppelten Scheidung und Saturation zu greifen; nur darf man in diesem Falle bei der ersten, derartigen Operation die Alkalität nicht unter 0.12 treiben, erst bei der zweiten saturiert man dann auf 0.04. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Säfte können ohne jede weitere Behandlung mit schwefliger Säure in der allgemein üblichen Weise verarbeitet und verkocht werden.

Pechnik und Bögel [2 u. 3]) verwenden zur weiteren Reinigung geschiedener, saturierter Säfte aller Konzentrationen, sowie von Syrupen und Melassen Wasserstoffsuperoxyd mit nachfolgendem Zusatz von Phosphorsäure und Magnesia.

Heffter[4 u. 5]) hat die mit seinem bisherigen Verfahren zur Klärung von Zuckersäften mittels Tannin verbundenen Übelstände durch Anwendung von mit Gerbsäure fällbaren Metallsalzen beseitigt.

Bartels Söhne[6 u. 7]) ersetzten an ihrem Apparat zur Herstellung reiner, schwefliger Säure und deren Überführung in Zuckersäfte die für den letzteren Zweck unzulängliche Schneckenpumpe durch eine mit komprimierter Kohlensäure getriebene Strahlpumpe.

---

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 22, p. 209.
2) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **26**, No. 15, p. 173.
3) P. Kl. 89. 56 466. 1890.
4) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 13, p. 132.
5) P. Kl. 89. 59 182. 1890.
6) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 1, p. 3.
7) P. Kl. 89. 57 049. 1890.

Die nach einem dieser aufgeführten Verfahren gereinigten, durch Filterpressen entschlammten Säfte müssen vor dem Einkochen auf Dicksaft und später die Dicksäfte vor dem Verkochen auf Korn nach Wegfall der Knochenkohlefiltration eine Reihe von Apparaten passieren, welche man allgemein als mechanische Filter bezeichnet. Die Filtration in diesen Apparaten, welcher Konstruktion sie auch sein mögen, vollzieht sich immer unter geringem Überdruck in der Weise, daß die mit geeignetem Stoffe überzogenen Filterrahmen in fest geschlossenen Gefäßen in die zu filtrierende Flüssigkeit eintauchen und das Filtrat durch den inneren Hohlraum der Filter nach oben oder unten abfließt. Die Vorgänge bei dieser Filtration hat Donath[1]), Brünn, an den schlammigen Überzügen der Filtersäcke und an dem Zustand des Gewebes verfolgt und kommt auf Grund seiner Arbeiten zu folgenden Schlüssen: Bei der Dünnsaftfiltration werden aus dem anscheinend vollkommen klaren Safte nur die suspendierten, feinsten Teilchen des Saturationsschlammes neben dem in Form einer Emulsion vorhandenen Fett nahezu vollständig zurückgehalten, dem Dicksafte dagegen entzieht die Pflanzenfaser die Metalloxyde von Eisen, Mangan, Kupfer etc., ebenso Kalk in Form einer dem Weldonschlamme ähnlichen Manganitverbindung, welche genannten Metalloxyde ihrerseits in der Zuckerlösung vorhandene, organische Farbstoffe fixieren. Zweifellos erfolgt ferner die Beseitigung anderer Nichtzuckerstoffe, sowie die Entfernung der schwer löslichen Silikate, der Kalkseife und übelriechenden, emulsierten Fettes.

Von der großen Anzahl der in neuerer Zeit für diesen Zweck konstruierten und patentierten Apparate, deren Beschreibung und ausführliche Besprechung hier zu weit führen würde, dürften vorzugsweise diejenigen mit keilförmigen Filtertaschen, zu denen die Kegelfaltenfilter und die Wellenrahmenfilter gehören, besondere Beachtung verdienen. Die keilartigen Siebflächen ermöglichen jedenfalls ein leichtes Entfernen oder Abfallen des abfiltrierten Schlammes, welcher dann vermittelst besonderer Vorrichtungen ohne Störung des Betriebes beseitigt werden kann. Apparate anderer Konstruktion, die sogenannten Etagenfachfilter, gestatten in ihrem unteren Raume die Schlammablagerung, halten in ihrem mittleren, mit geeignetem Absatzmaterial angefüllten Teile die größte Menge der suspendierten Substanzen zurück und sind in einer dritten, höher gelegenen Abteilung mit horizontal angeordneten Filterrahmen versehen.

Die Konzentrierung des durch Schlammpressen und mechanische Filter von allen Verunreinigungen sorgfältig befreiten Dünnsaftes erfolgt in den bewährten Vakuumapparaten bei einer Siedetemperatur von ca. 80° C. bis zu einer Dichte von 44—45° Ball. Das erhaltene Produkt wird in diesem Stadium Dicksaft genannt. In den

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **26**, No. 18, p. 206.

weitaus meisten Fabriken erfährt derselbe durch Zusatz von geringen Kalkmengen unter Einleiten von Kohlensäure eine letzte Reinigung, nach deren Durchführung die schon in den früheren Stationen der Fabrikation gebräuchlichen Apparate die vollkommenste Klärung des Saftes bewirken. Je nach dem Reinheitsgrade des Dicksaftes oder Klärsels kann man dessen weitere Verarbeitung durch Blankkochen oder Kochen auf Korn bewerkstelligen. Unter Blankkochen versteht man die Herstellung einer in der Siedehitze gesättigten Zuckerlösung, welche beim Erkalten den größten Teil des Zuckers ausscheidet, aber einen verhältnißmäßig hohen Prozentsatz von Syrup liefert. Beim Verkochen auf Korn erniedrigt man den Wassergehalt sehr reiner Säfte so weit, daß schon während des Kochens Krystallausscheidung erfolgen muß. Das Verkochen des Saftes nach beiden Methoden erfolgt im Vakuum unter entsprechend veränderten Bedingungen. Während man beim Blankkochen von Anfang an im Vakuum bei einem Drucke von 40—50^{mm} unter kontinuierlichem Einziehen von Dicksaft arbeitet und gegen Ende der Operation zwecks Erhöhung des Zuckergehaltes der Füllmasse Druck und Siedepunkt steigert, verfährt man beim Kochen auf Korn in der Weise, daß man den Saft zunächst bei 100^{mm} Druck und 60^0 C. bis zur Fadenprobe eindampft, dann den Druck auf 40—45^{mm} und die Temperatur des Dampfraums auf 50^0 C. reduziert, hierdurch Krystallbildung veranlassend, welche man durch succesives Einziehen geringer Mengen von Dicksaft in gewünschter Weise regelt. Die aus dem Vakuum abgezogenen Füllmassen läßt man in Kästen sehr allmählich erkalten und gewinnt nach vollständiger Abkühlung die Füllmasse in Form eines von Melasse durchsetzten Krystallklumpens, der in Maischmaschinen unter Zusatz von Syrup zu einem gleichmäßigen Brei verarbeitet und durch Centrifugen in Zucker und Ablaufsyrup zerlegt wird. Durch Decken des in der Schleudertrommel zurückbleibenden Zuckers mit Wasser, Dampf oder reiner Zuckerlösung kann man je nach Stärke und Art der Decke Kornzucker oder Krystallzucker erzeugen. Aus den Ablaufsyrupen werden durch wiederholtes Konzentrieren bis zur Fadenprobe und langsames Erkalten der gewonnenen Füllmassen in entsprechend vergrößerten Krystallisationsgefäßen weitere Anteile von Rohzucker als zweites und drittes Produkt erhalten. Selbst die bereits aus dem Betriebe entfernten Melassen liefern bei ihrer längeren Aufbewahrung in großen Gruben noch ein viertes Produkt, welches, als Handelswaare kaum verwendbar, durch Einwurf in den Dicksaft zur Erhöhung des Reinheitsgrades des Klärsels benutzt wird. In manchen Fabriken entzuckert man nach bekannten Verfahren wohl auch noch die Melasse.

Verschiedene Vorschläge, die die Steigerung der Ausbeute an erstem Produkt aus den auf Korn verkochten Füllmassen bezwecken, mögen hier Erwähnung finden.

Wulff[1 u. 2]), Schwerin, erreicht unter Beseitigung aller Handarbeit eine bedeutend bessere Ausbeute aus den auf Korn verkochten, ersten Füllmassen der Rohzuckerfabriken oder den entprechend behandelten Nachprodukten der Raffinerieen dadurch, daß er die zugehörigen, ca. 5 % Krystallmehl enthaltenden Ablaufsyrupe zu der fertig verkochten Füllmasse ins Vakuum zieht, eine Auflösung der kleinsten Krystalle des Syrups und der verdünnten Füllmasse herbeiführt, durch weitere Krystallisation derselben unter Bewegung in mit Rührwerk versehenen Abkühlungskrystallisatoren jede Nachkrystallisation vermeidet und so durch größere Körnung den Verlust an festem Zucker in der Centrifuge vermindert. Will man ohne Rücksicht auf die Qualität des Produktes noch größere Ausbeuten erzielen, so kann man unter Zusatz von genügenden Mengen Ablaufsyrup die Konzentration der Füllmassen im Vakuum bis zum sogenannten Trockenkochen des gewöhnlichen Betriebes treiben oder dieselbe auch im vollständig geschlossenen Abkühlungkrystallisator vermittelst der Luftpumpe bewirken.

Zu demselben Zwecke mischt Steffen[3 u. 4]) die Füllmasse außerhalb des Vakuums mit nicht mehr krystallisierbarem Syrup von 42° Bé und läßt langsam unter Umrühren erkalten. Der Zucker wird in Auslaugebatterieen nach bekannten Methoden als Handelsware gewonnen. Die verwendete Melasse besitzt nach der Benutzung denselben Reinheitsquotienten, so daß ihre weitere Verarbeitung sich nicht vernotwendigt.

Kuthe[5 u. 6]) versetzt vor beendetem Kochen im Vakuum die Füllmasse mit 50 % nicht mehr krystallisierbarer, heißer Melasse von mindestens 43 Bé, kocht dann langsam weiter, bis die 6—7 % des ursprünglich in der Füllmasse noch vorhandenen Wassers verdampft sind und trennt aus der bei 75° C. leichtflüssigen Masse durch sofortiges Ausschleudern die Krystalle.

Zimmermann[7 u. 8]) gewinnt durch fraktioniertes Verkochen von Dicksaft in einer Batterie von 4 Vakuumapparaten, welche sämtlich mit Siebboden zum Absaugen der Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen versehen sind, den in der Kochkläre enthaltenen, krystallisationsfähigen Zucker neben Melasse.

Ein neues Verfahren der Verarbeitung des Rohzuckers auf Krystallzucker haben sich Drost und Schulz[9 u. 10]) für Zuckerraffinerieen

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **26**, No. 18, p. 209.
2) P. Kl. 89. 56 867. 1890.
3) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 2, p. 16.
4) P. Kl. 89. 57 398. 1889.
5) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 17, p. 170.
6) P. Kl. 89. 59 115. 1890.
7) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 15, p. 149.
8) P. Kl. 89. 58 391. 1889.
9) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 8, p. 77.
10) P. Kl. 89. 58 070. 1889.

patentieren lassen. Dieselben verwenden statt der bisher üblichen Decke mit Dampf oder reiner Zuckerlösung einen auf ein spez. Gew. von 1.325 eingedampften, filtrierten Raffineriedicksaft zur Verdrängung des nach dem Ausschleudern an den Zuckerkrystallen noch haftenden, zum Einmaischen verwendeten, geringwertigen Syrups. In dem bisherigen Raffineriebetriebe wird dieser Dicksaft durch Auflösen von Rohzucker in Wasser und Filtration der Lösung vermittelst mechanischer und Knochenkohle-Filter gewonnen.

Schneider[1]) bespricht die theoretisch mögliche Ausbeute an Rohzucker, Sand- und Krystallzucker aus Rübenfüllmassen, vergleicht die gewöhnliche Rohzuckerarbeit mit dem Krystallzuckerverfahren von Drost und Schulz und macht auf den hohen Wert desselben für Rohzuckerfabriken aufmerksam.

In die Reihe der bekannten, allgemein ausgeübten Untersuchungsmethoden der Rohstoffe oder der Produkte der Zuckerfabrikation sind im Jahre 1892 einige neue getreten, sowie ferner mehrere verbesserte Apparate zur Ausführung von Analysen empfohlen, die nicht übergangen werden können, daher hier kurz besprochen werden sollen.

Das Spektrosaccharimeter von Glan[2]) dient zur Messung des Drehungsvermögens der Zuckerarten und anderer die Polarsitionsebene des Lichtes drehenden Stoffe für jede beliebige Farbe des Spektrums mit Benutzung einer weißen Lichtquelle, des elektrischen Lichtes oder der Flamme einer Petroleum- oder Gas-Lampe. Es gewährt den doppelten Vorzug der Unabhängigkeit von der Farbe des zu untersuchenden Körpers und der größeren Genauigkeit der Messung vor den Apparaten, für welche man Natronlicht oder das nicht homogene Licht einer weißen Flamme, welches durch eine Lösung von chromsaurem Kali gegangen ist, oder weißes Licht benutzt, weil es die Messung der Drehung in Grün oder Blau gestattet und Zucker und andere Stoffe die Polarisationsebene solchen Lichtes erheblich stärker drehen als die von gelbem Licht. Für das Spektrosaccharimeter sind sogenannte Blitzlampen von 36 Kerzen Lichtstärke konstruiert, welche eine sehr weiße, an blauem und brechbarem Licht reiche Flamme geben. Bei Ausführung von Analysen wird man sich am besten des grünen Lichtes bedienen, da diese für das Auge sehr angenehme Farbe eine sehr sichere Einstellung gestattet.

Die Bestimmung des Zuckergehalts der Rübe mittels des spezifischen Gewichtes des Saftes führt Peroche[3]) in folgender Weise aus:

Zur Untersuchung werden 200g Rübenbrei in einem mit feinem Siebboden und unterhalb des letzteren mit Ablaßhahn versehenen Cylinder mit 400g Wasser unter Umrühren 25 Minuten digeriert.

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **26**, No. 10, p. 117.
2) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **26**, No. 12, p. 138.
3) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 16, p. 153.

Der abgelassene, pülpefreie Saft wird mit einem für diesen Zweck konstruierten, in Grade von 1.58—2.63 eingeteilten Saccharometer gespindelt, dessen Angaben für eine Normaltemperatur von 15° C. berechnet sind. Die nötigen Korrekturen für Abweichungen von derselben sind nach einer beigefügten Tabelle anzubringen. Nach den eventuell korrigierten, auf Hundertstel genau abgelesenen Saccharometergraden lassen sich der Zuckergehalt der Rübe, die Dichte und das Volumen des in derselben enthaltenen Saftes, sowie das Gesamtvolumen des Macerationssaftes mit Hilfe weiterer Tabellen ermitteln. Verfasser begründet seine Methode ausführlich, erwähnt schließlich, daß die nach derselben erhaltenen Resultate zwar nicht einwurfsfrei sind, aber der absoluten Genauigkeit so nahe kommen, daß sie als ausreichend angesehen werden können.

Herles[1]) bewirkt das Absetzen und die Entschaumung zur Spindelung bestimmter Rübensäfte in einem Erlenmayer'schen Kolben von einem Liter Inhalt, der mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen versehen ist. Durch die eine Bohrung schiebt man ein Glasrohr bis auf den Boden der Flasche, ein anderes durch die zweite Öffnung etwa 3 cm über den Pfropfen hinaus in den Hals des Gefäßes hinein. Das äußere Ende des letzteren versieht man mit Schlauch und Quetschhahn. Aus der mit Saft gefüllten und dann umgedrehten Flasche kann man nach einiger Zeit die zur Untersuchung geeignete Probe entnehmen.

Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Rohzuckerprodukten nach Alberti und Hempel[2]). Verfasser schlagen vor, statt der bisher allgemein angewandten, mit größeren Fehlerquellen behafteten Methode der Aschenbestimmung, der sogenannten Sulfatmethode, nach welcher man unter Zusatz von Schwefelsäure verascht und die gefundenen, schwefelsauren Salze unter Abzug von $^1/_{10}$ des Befundes als kohlensaure Salze in Rechnung stellt, die von ihnen ausgearbeitete Silikatmethode in Anwendung zu bringen, weil auch die übrigen, neuerdings vorgeschlagenen Modifikationen der Veraschung unter Zusatz von Vaselinöl, Oxalsäure und Benzoësäure den Anforderungen, welche in bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung gestellt werden müssen, nicht genügen. Bei der Silikatmethode mischt man 6—7 g gröblich gemahlenen, geglühten und mit der Platinschale tarierten Quarzsandes mit 5 g Zucker und verascht in einer Platinmuffel bei voller Flamme. Der Zucker verbrennt in $^1/_2$—$1^1/_4$ Stunde vollständig. Für Melasse verwendet man auf 3 g Substanz 12—15 g Sand. Infolge dieser Behandlung werden die vorhandenen, organischen Salze in kieselsaure Verbindungen umgewandelt, Sulfate und Chloride bei der Temperatur der Muffel jedoch nicht

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **26**, No. 14, p. 164.
2) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 9, p. 85.

zersetzt. Alberti und Hempel veröffentlichen über 200 sehr gut stimmende Doppelanalysen von Zucker und Melassen, die mit den nach der Sulfatmethode gewonnenen Zahlen bedeutend differieren und machen darauf aufmerksam, daß die neue Methode indirekt auch eine genauere Ermittelung des organischen, melassebildenden Nichtzuckers gestattet und nach weiterer Prüfung und vorangegangenen, praktischen Versuchen im Raffineriebetriebe vielleicht als Basis für eine gerechtere Bewertung des Zuckers im Handel dienen kann, als dies die heutige Rendementsberechnung gestattet.

Die Wasserbestimmung kann in der für die Aschenbestimmung vorbereiteten Probe durch Trocknen im Schwackhöfer'schen Dampftrockenschrank oder im Soxhlet'schen Trockenapparat ausgeführt werden. — Die Verbesserung der jetzt üblichen Invertzuckerbestimmung, die genaue und praktisch durchführbare Feststellung des Zuckergehalts unter Ausscheidung der übrigen optisch aktiven Körper bei einem gewissen Teile der Zuckerprodukte ist auch weiterhin erforderlich.

Die Ermittelung des spezifischen Gewichts und der Grade Brix von Melassen[1]) darf, nach zahlreichen Kontrollanalysen derselben Verfasser, nur nach der direkten, pyknometrischen Methode vorgenommen werden, weil die steueramtlich gestattete Spindelung der zur Hälfte verdünnten Melasse sehr oft falsche Resultate giebt.

Scheibler[2]) verwendet zur Bestimmung des spezifischen Gewichts flüssiger Körper eine Pipette mit kurzen Rohransätzen, welche auf beiden Seiten durch Glashähne abzuschließen ist. Auf diese kurzen Rohransätze sind Verlängerungsröhren aufgeschliffen, so daß durch Aufsaugen dieselbe bequem mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt werden kann.

Die Besteuerung der Zuckerindustrie sieht in der nächsten Kampagne einer durchgreifenden Veränderung entgegen, insofern als die bisher von dem Material, den Zuckerrüben, erhobene Steuer von 1.80 Mk. pro 100 ^{kg}, welche im Übergangsjahr auf 0.80 Mk. ermäßigt war, gänzlich in Fortfall kommt, so daß die Rüben nicht mehr wie bisher in der Fabrik besteuert werden. Die Steuer wird in Zukunft nur von dem Fabrikat, dem fertigen Zucker, erhoben.

Außerdem ist die Exportbonifikation wesentlich herabgesetzt, so daß die Zuckerindustrie in eine sehr viel ungünstigere Lage in Zukunft versetzt wird. In welchem Umfange diese Veränderungen auf die ganze Industrie einwirken werden, ist vorläufig noch nicht voll zu übersehen, aber es ist leider zu befürchten, daß unsere Zuckerindustrie noch weit schwerer als bisher unter der Konkurrenz des Auslandes leiden wird, da sie auf dem Weltmarkte infolge der ihr geschmälerten Exportbonifikation gegenüber den Ländern, welche ihre

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **27**, No. 18, p. 181.
2) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1891, **26**, No. 11, p. 125.

alte, hohe Exportbonifikation beibehalten haben, in eine sehr ungünstige Lage versetzt sein wird.

Die nächste Folge wird voraussichtlich die Unrentabilität der Entzuckerung der Melasse werden, so daß aller Voraussicht nach die meisten Entzuckerungsanlagen ihren Betrieb einstellen werden, so weit sie dasselbe nicht bereits gethan haben. Nur die unter den allergünstigsten Verhältnissen arbeitenden, derartigen Anlagen werden weiter bestehen können.

---

2. Stärkefabrikation.

Der einfache Betrieb in der Stärkefabrikation im Vergleich zur Brennerei bringt es mit sich, daß die Litteratur auf diesem Gebiete eine wenig umfangreiche ist. Beobachtungen aus der Praxis liegen nur sehr wenige vor, der Hauptteil der Arbeiten entstammt dem Laboratorium des Vereins der Stärkeinteressenten und diese Arbeiten zeigen, daß auch der Betrieb in der Stärkefabrikation trotz seiner Einfachheit noch viele Mängel hat, für deren Beseitigung die bei den wissenschaftlichen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen von großem Werte sind. Besonders ist es Saare gewesen, der im letzten Jahr mehrere größere Arbeiten veröffentlicht hat. Bevor wir zur Besprechung dieser Arbeiten übergehen, möge noch einiges in bezug auf die Kartoffelkultur voraufgeschickt werden. Da ist zunächst der sehr eingehende Bericht[1]) des Leiters der deutschen Kartoffelkulturstation, Dr. von Eckenbrecher, über die Anbauversuche des Jahres 1890 zu erwähnen. Es fand wiederum die Prüfung einer sehr großen Anzahl von Sorten statt und es zeigte sich dabei, daß sowohl zwischen den einzelnen Sorten, wie aber auch auf den verschiedenen Versuchsfeldern sehr erhebliche Schwankungen sowohl im Ertrage an Knollen wie an Stärke auftraten. Bei den Versuchsfeldern betrug der Maximalertrag 140 Zentner Knollen und 28 Zentner Stärke pro Morgen, das Minimum 85 Zentner Knollen und 13 Zentner Stärke, also eine Differenz von 55 Zentner Knollen und 15 Zentner Stärke. Bei den Sorten war der höchste Ertrag 152 Zentner Knollen und 28 Zentner Stärke, das Minimum 90 resp. 16 Zentner, also eine Differenz von 62 Zentner Knollen und 12 Zentner Stärke. Durch die Stickstoffdüngung wurde der Stärkegehalt um 0.47 % deprimiert, der Ertrag an Kartoffeln um 17.3 Zentner, an Stärke um 2.795 Zentner gesteigert. Die Düngung hat sich daher mit 5.3 Mark bezahlt gemacht. Auch die Frage der Haltbarkeit und der besten Methoden zur Auf-

---

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, Ergänzungsheft p. 16 u. 64.

bewahrung wird in dem Bericht berührt. Das neue Verfahren der Aufbewahrung von Hornung und Scheibner wird zur Prüfung empfohlen. An dieser Stelle sei auch erwähnt die Neuerung an Aufbewahrungsräumen für landwirtschaftliche Bodenerzeugnisse,[1]) welche Gustav Viebrans in Wendhausen patentiert ist und welche im wesentlichen darin besteht, daß unter dem Aufbewahrungsraum in der Erde Kanäle angeordnet werden, welche außerhalb der Aufbewahrungsräume mit der Außenluft in Verbindung stehen; es soll dadurch das Keimen verhindert werden. Über neue Kartoffelsorten[2]) und deren Erträge im Jahre 1890 berichtet ferner W. Paulsen.

O. Saare giebt in einer Reihe von Abhandlungen über Fehler und Verbesserungen in der Stärkefabrikation[3]) eine kritische Besprechung des ganzen Betriebes. Die Arbeit bietet sehr beachtenswerte Ratschläge für die Praxis und sowohl der Fabrikant, wie auch der Techniker, ganz besonders aber derjenige, welcher im Begriffe steht, eine Stärkefabrik anlegen zu lassen, findet darin wichtige Fingerzeige, deren Beachtung ihm nur zum Vorteil gereichen wird. Wir können des beschränkten Raumes wegen aus der umfangreichen Arbeit nur einiges wenige zur Charakteristik derselben herausgreifen. Der Kartoffelwäsche wird noch viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt und doch kann sie allein oft die Schuld tragen, daß sich keine stippenfreie Stärke gewinnen läßt. Schon die Lage der Wäsche ist von Wichtigkeit; zu weite Entfernung erhöht den Kostenaufwand. Sie muß ferner so hoch liegen, daß das Schmutzwasser leicht ablaufen kann und die Kartoffeln direkt nach der Reibe hin Fall haben. Die Konstruktion der Wäsche wird eingehend besprochen; für kleinere Fabriken hat sich die Eurekawäsche bewährt, für größere leistet sie zu wenig. Ist die gute Einrichtung der Wäsche namentlich bei der Trockenstärkefabrikation von hoher Bedeutung für die Qualität der Stärke, so ist es die Güte der Kartoffelreibe für die Höhe der Ausbeute in jedem Betriebe. Es ist über jeden Zweifel gestellt, daß das System der Sägeblattreiben das richtige ist und entschieden den Vorzug verdient vor den Raspelhiebreiben. Bei Anschaffung der Reibe ist Sparsamkeit am unrechten Platze, denn, wie der Verfasser an einem Beispiel ausführt, ist bereits in einer Campagne der Verlust bei schlecht arbeitender Reibe, selbst bei den schlechtesten Konjunkturen, höher als die Ersparnisse gegenüber der Aufstellung einer guten Reibe. Auch in bezug auf die Reibe giebt Saare sehr eingehende Ratschläge über die Einrichtung und Behandlung derselben. Sodann werden die Nachzerkleinerungsvorrichtungen besprochen, welche

1) D. R. Patent No. 57 342 vom 14. März 1890.
2) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 45.
3) Ebendaselbst p. 229. 237. 245. 253. 259. 275 u. 281.

für größere Fabriken anzustreben sind, während für kleinere Fabriken eine gut konstruierte Reibe allein meist ausreichend ist.

Es folgen nun die Schüttelvorrichtungen, die Schüttelsiebe, Bürstenbottichsiebe, Bürstencylinder und rotierende Vollcylinder, welche Vorrichtungen alle bei richtiger Konstruktion und Handhabung zweckentsprechend, d. h. im stande sind, das Reibsel thatsächlich von frei gemachter Stärke völlig zu befreien. Die Arbeitsweise dieser teils einzeln, teils in Kombinationen angewendeten Vorrichtungen, sowie die vielfach bei ihnen auftretenden Fehler werden eingehend erörtert. Ein anderer Abschnitt handelt von der Gewinnung der Stärke aus der von den Auswaschsieben oder Raffiniersieben abfließenden Stärkemilch; es werden die verschiedenen Systeme, das Absatzsystem, das Untertauchsystem, das Fluten- oder Rinnensystem und die dann folgende Arbeit in den Quirl- oder Waschbottichen besprochen, sowie die Behandlnng der von den Quirlen abgeschabten Schlammstärke. Die Verarbeitung des Schlammes, welcher sich aus den Abwässern von den Fluten und den Absatzbassins und Schlammrinnen absetzt, bezeichnet Saare als einen dunklen Punkt in der Stärkefabrikation wegen der dabei auftretenden Bakteriengärungen, zu deren Unterdrückung man bisher die Schwefelsäure, seltener wohl auch die schweflige Säure und deren Salze angewendet hat, von denen man jedoch größere Mengen gebraucht, was wieder den Nachteil hat, daß die Stärke, trotz sorgfältigen Waschens, stark sauer bleibt. Deshalb verbietet sich auch die Anwendung größerer Mengen dieser Antiseptica bei der Verarbeitung fauler Kartoffeln, wo sie sonst sehr am Platze wären. Der Verfasser weist daher auf die hervorragend antiseptische Wirknng der Flußsäure hin und rät dazu, mit Versuchen bei der Verarbeitung fauler Kartoffeln und von Schlamm mit diesem Antisepticum auch in der Stärkefabrikation vorzugehen. Die Flußsäure könnte auch für die Mais- und Weizenstärkefabrikation beim Einquellen an Stelle der schwefligen Säure gute Dienste thun. Bei der Besprechung des Centrifugierens wird darauf hingewiesen, daß die älteren Centrifugenkonstruktionen, bei welchen jede Centrifugierung etwa 10 Minuten dauert und zu jeder Centrifuge drei Arbeiter erforderlich sind, zweifellos zu verwerfen sind; bei den immer offenen, neueren Centrifugen dagegen dauert die Arbeit nur 5 Minuten, und es genügt ein Mann zur Bedienung von zwei Centrifugen. Das Trocknen der Stärke wird in der verschiedensten Weise geübt, je nach der Art des Produktes, welches man zu erzielen wünscht. Will man grobstückige Stärke produzieren, so muß die Trocknung ohne Bewegung der Stärke vor sich gehen, wie dies bei allen Hordensystemen der Fall ist. Mit dem Tuch ohne Ende erhält man schon weniger grobstückige Stärke, mit dem Fehrmannschen Apparat sehr kleinstückige Stärke. Sehr eingehend werden die bei der Hordentrockeneinrichtung wichtigen Punkte erörtert. Zur

Herstellung des Kartoffelmehles dienen Kugelmühlen oder sogenannte Stärkemühlen. Zum Schluß bespricht der Verfasser die Gewinnung, Verfütterung und Aufbewahrung der Pülpe und in einem allgemeinen Teil die Pumpen, Dampfmaschinen, Schutzvorrichtungen und das Betriebswasser.

Eine andere Arbeit von O. Saare [1]) hat Untersuchungen über den Fasergehalt und die Zusammensetzung des Saftes verschiedener Kartoffelsorten wechselnder Herkunft, ihren Einfluss auf die Ausbeute und die Beurteilung von Kaufkartoffeln zum Gegenstande. Diese Untersuchung bezweckte, sichere Grundlagen zu schaffen für die Ermittelung des Stärkegehaltes der Kartoffeln und für die Feststellung der Verluste bei der Fabrikation, um auf Grund dieser Ermittelungen die Ausbeute vorausberechnen und den Betrieb kontrollieren zu können. Die Kartoffelwage giebt bekanntlich außer dem Stärkegehalt auch den Stärkewert des in der Kartoffel enthaltenen Zuckers, also für die Stärkefabrikation zu hohe Werte an. Saare prüfte nun, ob der Faktor 1.5. welchen man bisher als dem mittleren Zuckergehalt entsprechenden Stärkewert angenommen und von dem Gesamtwert in Abzug gebracht hatte, zutreffend ist. Er fand, daß bei den untersuchten 30 Kartoffelproben der Zuckergehalt zwar zwischen 0.4 und 3.4 % schwankte, daß die Extreme aber doch verhältnißmäßig selten vorkommen, so daß man, wenigstens einstweilen, die Zahl 1.5 noch beibehalten kann, obgleich dieselbe als eine ziemlich unsichere bezeichnet werden muß. Eine Proportionalität zwischen dem Zuckerhalt und der Saccharometeranzeige im Saft, so daß man letztere zur Bestimmung des Zuckers benutzen könnte, besteht, wie die Versuche zeigten, leider nicht. Zur Ermittelung der Verluste bei der Fabrikation hält der Verfasser den Fasergehalt der Kartoffel oder richtiger den Gehalt an „Pülpefaser“, also dem Gemisch von Faser, stickstoffhaltigen Bestandteilen und Aschenbestandteilen, für die geeigneteste Grundlage. Die Bestimmung dieser Pülpefaser ergab im Mittel 1.7 %, so daß Saare die früher ermittelte Zahl von 1.5 noch für anwendbar hält. Bis durch ausgedehntere Kortoffeluntersuchungen sicherere Mittelzahlen gewonnen werden, müsse man die Faktoren von 1,5 beibehalten und Verfasser teilt eine auf Grund derselben berechnete Tabelle zur Berechnung der Ausbeute mit. Den Verlust bei der Fabrikation unter Hinzurechnung des Verlustes, welcher als Zucker von der Angabe der Kartoffelwage abgerechnet werden muß, giebt Saare wie folgt an: von 100 Kilo Kartoffeln sind als nicht gewinnbar bei der Stärkefabrikation zu betrachten: bei ausgezeichnetem Betriebe 3 Kilo, bei gutem Betriebe 3.75 Kilo, bei mittlerem 5.0 Kilo und bei schlechtem Betriebe 7.5 Kilo absolut trockener Stärke.

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, Ergänzungsheft p. 8.

Auf die Untersuchungen, welche Saare mit den neueren Nachzerkleinerungsapparaten ausgeführt hat, können wir hier nur hinweisen[1]).

Ferner berichtet Saare über Reinigung und Eisenentfernung aus dem Betriebswasser[2]). Dieselbe gelingt in befriedigender Weise durch Lüftung des Wassers, und sowohl nach dem Verfahren von Oesten, wie auch nach einem ähnlichen, in der Weizenstärkefabrik Pasewalk eingeführten, wird das Wasser soweit von Eisen befreit wie die Fabrikation es verlangt.

Otto Reincke teilt Untersuchungen von Schlammstärken[3]) mit, aus denen ersichtlich ist, daß der Gehalt der Schlammstärke an Stärke sehr große Schwankungen zeigt, denn es wurden z. B. in einer Schlammstärke 18.49, in einer anderen 65.48 % Stärke gefunden. Der Verfasser hält daher die Bestimmung des Stärkegehaltes zur Beurteilung des Wertes der Waare für durchaus notwendig und empfiehlt für diesen Zweck die Hochdruckmethode als die sicherste und bequemste.

Zur Fabrikation von Reisstärke[4]) giebt J. Berger eine mit viel interessantem Zahlenmaterial und Vorschlägen zur Verbesserung der Fabrikation versehene Darstellung. Vom Rohmaterial beginnend, wird das Einweichen, Einquellen oder Einmaischen des Reises, das Mahlen, die verschiedenen Arten der Trennung von Kleber und Stärke, das Vortrocknen und Schaben, das Trocknen auf Strahlen- und Luftstärke und die Abfälle besprochen. In bezug auf letztere ist der Verfasser der Ansicht, daß es durch sorgfältiges Arbeiten und gewisse Manipulationen möglich sei, fast weißes Protein herzustellen, welches als menschliches Nahrungsmittel Verwendung finden könnte, was für die Reisstärkefabrikation zu erfolgreichem Kampfe gegen die Weizen- und Maisstärkefabriken von hoher Bedeutung wäre, da der Weizenkleber mit 60 Mark, Reisabfälle aber nur mit höchstens 16 Mark pro 100 Kilo verwertet werden.

Zwei Rezepte zur Bereitung von Roggenbrot unter Heranziehung von Stärkemehl, welche der Praxis entnommen sind, teilt Delbrück mit[5]).

Über die Beziehung der Preise von Spiritus und feuchter Stärke zu einander[6]) teilt Wittelshöfer auf Grund eingehender Berechnungen folgende Werte mit:

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, Ergänzungsheft p. 11.
2) Ebendaselbst p. 15.
3) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, p. 332.
4) Ebendaselbst p. 13 u. 21, nach Chemikerzeitg. 1890, Nr. 85. 92 u. 93.
5) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 253 u. 259.
6) Ebendaselbst p. 104.

Preis pro 100 kg feuchter Stärke Mark	Wert pro 10000 Literprozent Spiritus exkl. Maischraumsteuer Mark	inkl. 14 Mk. Maischraumsteuer Mark
8	21.14	35.14
9	23.79	37.79
10	26.43	40.43
11	29.07	43.07
12	31.72	45.72
13	34.36	48.36
14	37.00	51.00

Das Trocknen der Pülpe wird neuerdings immer mehr angestrebt, einmal, um die großen Verluste, welche beim Einmieten unvermeidlich sind, zu vermeiden, andererseits, um in der Trockenpülpe ein gesunderes Futtermittel von höherem Nähreffekt zu gewinnen. Man hat zunächst Apparate konstruiert, welche nicht zur Darstellung von Trockenpülpe dienen, sondern nur die Herstellung eines gleichmäßigen Futters von etwa 14% Trockensubstanz bezwecken. Solche Apparate haben, nach Mitteilung von Saare [1]), Bütter & Meyer in Ürdingen und Hermann Schmidt in Küstrin konstruiert; dieselben sollen einfach sein und einen geringen Kraftverbrauch haben. Diese Art des Trocknens wird aber immer nur da in Frage kommen, wo es sich um die Verfütterung der frischen Pülpe handelt, wo dagegen die Pülpe aufbewahrt werden muß, ist wegen der großen Vorteile, welche die Umwandelung in ein Trockenfutter bietet, die Herstellung eines solchen entschieden anzustreben. Von den für diesen Zweck konstruierten Apparaten scheint derjenige von Büttner & Meyer, welcher in seiner Einrichtung ähnlich dem von dieser Firma zur Trocknung der Diffusionsrückstände konstruierten ist, sich am besten bewährt zu haben. Ein solcher Apparat ist in der Fabrik Bentschen in Thätigkeit. Eine Probe der mit demselben getrockneten Pülpe zeigte eine vorzügliche äußere Beschaffenheit und ergab bei der in der Versuchsstation Halle ausgeführten Analyse folgenden Gehalt: 12.83% Wasser, 3.13% Protein, 14.91% Rohfaser, 8.12% Mineralstoffe, 61.01% stickstofffreie Stoffe inklusive Fett, woraus sich ein Futterwert von 70,4 Futterwerteinheiten und, wenn man die Futterwerteinheit zu 10 Pfennigen rechnet, ein Geldwert von rund 7 Mark pro 100 kg berechnet. Die Trockenkosten sollen sich nach Angabe der Erfinder auf 1.2 Mark pro 100 kg Trockenware belaufen.

Über ein in Amerika angewendetes Verfahren zum Trocknen von Maispülpe [2]) berichten Neuhauß und ein ungenannter Verfasser.

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, Ergänzungsheft p. 12.
2) Ebendaselbst p. 147.

Zu erwähnen ist ferner, daß sich Hans Brackebusch in Berlin ein Trockenverfahren[1]) hat patentieren lassen, bei welchem durch einen Zusatz von Essigsäure das Schwarzwerden der Pülpe verhindert werden soll.

Streifen wir zum Schluß noch das analytische Gebiet, so ist eine Beobachtung von Saare über die Bestimmung des Wassergehalts der Kartoffelstärke[2]) anzuführen, welche in Folge einer Differenz zwischen der Saare'schen und der Trockenmethode bei 120° gemacht wurde. Es zeigte sich, daß es bei Untersuchung von Kartoffelstärke, besonders wenn dieselbe unter starker Kleisterbildung getrocknet war, notwendig ist, die Stärke längere Zeit, etwa 30 Minuten, unter mehrmaligem Umrühren zur Zerteilung der Klümpchen vor dem Auffüllen stehen zu lassen, um übereinstimmende Zahlen mit der Trockenmethode zu erhalten.

Zur Wasserbestimmung in der Stärke ist der von F. Soxhlet konstruierte Trockenapparat[3]) entschieden sehr zu empfehlen, da es nach Soxhlet's Angabe möglich sein soll, Stärke bei 103—104° in 30 Minuten zu trocknen, während sonst 5 Stunden dazu erforderlich sind.

Auf eine Untersuchung von C. J. Lintner & G. Duell über den Einfluß der stickstofffreien Extraktstoffe auf das Ergebnis der Stärkebestimmungen in Cerealien[4]) kommen wir in dem Abschnitt über Spiritusfabrikation zu sprechen.

---

3. Spiritusfabrikation.

Die jetzigen hohen Preise der in Deutschland in erster Reihe für die Spiritusgewinnung in Frage kommenden Rohmaterialien, der Kartoffeln und des Roggens, sind wohl als die Veranlassung dafür anzusehen, daß man dahin strebt, es mit anderen, billigeren Rohmaterialien zu versuchen. Als solche sind die Melasse und der Mais lange bekannt und als bewährt befunden, und insbesondere der Verarbeitung von Mais hat man neuerdings wieder erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet. Die Litteratur des letzten Quartals des Jahres 1891 bringt zahlreiche Beiträge hierzu, größtenteils Beobachtungen aus der Praxis, die jedoch nichts wesentlich Neues bieten. Dagegen ist zu

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, Ergänzungsheft p. 223.
2) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 153.
3) Ebendaselbst p. 185. Vergl. auch die ausführliche Beschreibung in der Zeitschrift für angewandte Chemie.
4) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 348.

erwähnen der Vorschlag von Heinzelmann[1]), die Erbsen als Material zur Spiritusbereitung zu verwenden, da dieselben bisher wohl nur sehr selten für diesen Zweck benutzt worden sind. Nach Versuchen, welche Heinzelmann mit Erbsen in einer Brennerei ausführte, bietet die Verarbeitung derselben keine besonderen Schwierigkeiten. Längeres Kochen bei hohem Druck, ca. 4 Atmosphären, ist zu vermeiden, weil sich dann die Erbsen stark bräunen und ein Teil des Zuckers verloren geht. Die Aufschließung war eine gute; zu Anfang erforderten die Maischen sehr viel Steigraum, da dieselben bei der Angärung keine Kohlensäurebläschen aufsteigen ließen, diese entwichen erst beim Rühren. Während der Gärung wurden die Maischen bald dünnflüssiger. Die Ausbeute war eine befriedigende, die Verwertung der allerdings schlechten Erbsen belief sich aber bei freiem Futter nur auf 5.44 Mk. pro 100^{kg}. Der Futterwert der Schlämpe ist jedenfalls ein hoher. Der Alkohol zeigte einen angenehmeren Geruch und Geschmack als Mais- und Kartoffelspiritus. Auch als Zumaischmaterial zu Mais oder Kartoffeln ließen sich die Erbsen gut verarbeiten. Die Verarbeitung schlechter, zum Verkauf nicht mehr tauglicher Erbsen dürfte nach diesen Beobachtungen vielleicht lohnend sein, besonders da anzunehmen ist, daß die Verarbeitung solcher dumpfig gewordener Erbsen mit Hilfe des Flußsäureverfahrens noch bessere Resultate ergeben würde. Von anderer Seite[2]) wird über starke Schaumgärung geklagt, welche jedoch keine Gefahr bietet, wenn man die Erbsen nur als Zumaischmaterial bis zu 75 $^0/_0$ verwendet und besonders, wenn man dieselben nicht gemeinsam im Henzedämpfer dämpft, sondern erst im Vormaischbottich als Schrot zusetzt.

Endlich fehlt es auch nicht an dem Vorschlage, die Molken zur Spiritusgewinnung zu verwenden[3]). Die Erfinder des Verfahrens, welches in der gemeinsamen Verarbeitung von Molken und Melasse bestehen soll, sind Spiro und Stuebe in Harsum. Wittelshöfer bringt dem Verfahren, soweit es sich aus den bisher allerdings nur dürftig vorliegenden Mitteilungen beurteilen läßt, kein großes Vertrauen entgegen und legt durch eine Berechnung die geringe Rentabilität desselben dar; wir können uns diesem Urteil nur anschließen.

Unter den verschiedenen Maischverfahren, welche neuerdings in Vorschlag gebracht sind, verdient das Maischelüftungsverfahren[4]), besonders für die Preßhefefabrikation, wohl die meiste Beachtung. In die Brennerei ist das Verfahren von Bennewitz eingeführt[5]). Dasselbe bezweckt die Regulierung der Temperatur in gärenden Mai-

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 141.
2) Ebendaselbst p. 176.
3) Ebendaselbst p. 268.
4) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, Ergänzungsheft p. 31.
5) D. R. Patent vom 26. Mai 1889.

schen durch Zuführung von warmer oder kalter Luft. Der Hauptvorteil des Verfahrens ist in einer Verminderung des Steigraumes um 5—6 cm zu suchen, während höhere Erträge vom Maischraum bei der Vergärung von Dickmaischen nach neueren Versuchen nicht erzielt wurden. Bei Versuchen, welche Heinzelmann in Niemojewo ausführte und über welche Delbrück berichtet[1]), wurden folgende Beobachtungen gemacht. 1) Es findet eine sehr starke Angärung statt, welche, wie die Hefezählungen zeigen, durch eine starke Vermehrung der Hefe bewirkt wird. 2) Der Alkoholgehalt in der vergorenen Maische war nicht erhöht, aber auch nicht vermindert, also ein Beweis, daß, wenn der Luftstrom Alkohol aufnimmt, dieser Verlust jedenfalls durch bessere Vergärung eingebracht wird. 3) Man ist in der Lage, durch die lebhafte Bewegung, welche der eingeblasene Luftstrom hervorbringt, erheblich an Steigraum zu sparen. 4) Der Spiritus der gelüfteten Maische erwies sich als reiner.

Von ganz unzweifelhaftem Vorteil ist aber das Lüftungsverfahren für die Preßhefefabrikation, indem durch dasselbe die Hefeausbeute mehr als verdoppelt wird[2]). Hier wird während der ganzen, etwa 24stündigen Gärzeit ein starker Luftstrom durch die Würze gejagt und dann die Hefe durch Absetzen, Sieben, Waschen und Pressen gewonnen. Von 100 kg Malz werden bis 30 kg reiner Hefe gewonnen und bei dieser hohen Ausbeute verzichten die Fabriken vielfach auf die Gewinnung des Alkohols und arbeiten also steuerfrei. Sehr interessante Untersuchungen über diesen Gegenstand haben Gronow und Irmisch ausgeführt[3]). Durch die Versuche, über welche Delbrück berichtet, sollte festgestellt werden, wie die Hefe durch die Anwendung von Luft beeinflußt wird und wie sich die verschiedenen Hefearten zu dieser Mitwirkung der Luft verhalten. Die hohe Ausbeute von 30 kg Hefe pro 100 kg Malz wurde bei einer Gärdauer von nur 8 Stunden und bei einer Temperatur von 28—30° erhalten. Die verschiedenen Heferassen verhielten sich gegen die Lüftung sehr verschieden. Im allgemeinen erwiesen sich diejenigen Hefen, welche ein großes Sproßvermögen besitzen und daher in der Behandlung ohne Luft gerade die besten waren, mit der Lüftung nicht gut. Was die Qualität der durch Lüftung gewonnenen Hefe betrifft, so zeigte es sich bei diesen Versuchen, daß die gelüftete Hefe an Gärkraft doch etwas eingebüßt hatte, was darauf zurückzuführen ist, daß das Nährmaterial auf viel mehr Hefezellen verteilt wird. Inzwischen ist das Verfahren in die Praxis bereits eingeführt und so vervollkommnet, daß die Qualität der danach gewonnenen Hefe die gleich gute ist, wie diejenige der nach dem alten Verfahren gewonnenen. Die ver-

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1890, 13, Ergänzungsheft p. 30.
2) Ebendaselbst 1891, 14, Ergänzungsheft p. 31.
3) Ebendaselbst 1890, 13, Ergänzungsheft p. 30.

schiedenen Verfahren zur Gewinnung der Hefe aus der gelüfteten Maische werden in einem Aufsatz in der Spirituszeitung[1]) erläutert und dabei darauf aufmerksam gemacht, daß, da das Lüftungsverfahren die Ausbeute so bedeutend steigert, die Qualität der Hefe aber um so besser ist, je stickstoffreicher sie ist, hohe Ausbeuten aber gewöhnlich auf Kosten des Stickstoffgehalts der Hefe, d. h. ihrer Gärkraft aufzutreten pflegen, es durchaus notwendig ist, dass nur sehr stickstoffreiche Gärflüssigkeiten verwendet werden, wenn die Qualität der Hefe eine gute sein soll.

Zu erwähnen ist ferner ein neues Maischverfahren[2]), welches Leopold Mandl in Budapest patentiert ist. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, dass das Rohmaterial unter eventuellem Zusatz von Wasser mittelst Wasserdampfes bis zu einer dem Druck der Atmosphäre entsprechenden Temperatur erhitzt bezw. gedämpft und darauf mittelst gespannter Luft unter Druck gestellt und eventuell aus dem Dämpfer ausgeblasen wird. Die Vorzüge des Verfahrens sollen einmal in der Ersparnis an Heizmaterial, hauptsächlich aber darin bestehen, daß durch den Ersatz des Dampfdrucks durch den Luftdruck die Temperaturerhöhung, welche bei dem alten Verfahren die Karamelisierung der Stärke, sowie schädliche Nebengärungen veranlaßte, gänzlich vermieden wird; ebenso soll die Zersetzung des Zuckers und Dextrins verhindert und also eine bessere Ausnutzung des Rohmaterials erzielt werden.

Wir kommen nun zu der bedeutendsten der neueren Errungenschaften auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation, als welche die Anwendung der Antiseptika, insbesondere der Flußsäure und Fluoride in der Brennerei zu bezeichnen ist. Wohl mit Recht hat Soxhlet dieser Erfindung die gleiche Bedeutung für die Brennerei beigelegt, wie seinerzeit der Einführung des Hochdruckverfahrens. Der Erfinder des Flußsäureverfahrens ist die Société générale de Maltose, welche zahlreiche Patente für die Anwendung der Flußsäure und Fluoride in den verschiedensten Zweigen der Brennerei und der verwandten Gewerbe genommen hat. Die wissenschaftlichen Grundlagen für die Wirkung der Flußsäure hat Effront[3]) durch seine exakten Arbeiten geliefert, deren wichtigste Ergebnisse wir zunächst wiedergeben wollen. Wir schicken vorauf, daß der Zweck der Anwendung der Flußsäure ein dreifacher ist, nämlich: 1) Die Unterdrückung der gärungsstörenden Organismen, 2) die Kräftigung und Sicherung der Wirkung der Diastase während der Gärung und 3) die direkte Einwirkung der Flußsäure auf die Hefe durch die Heranzüchtung einer besonders gärkräftigen

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 246.
2) Ebendaselbst 1891, **14**, 192.
3) Moniteur scientifique Quesneville, Mai- und Augustheft 1890.

Hefe und vielleicht sogar durch die Konsolidierung einer bestimmten, gärkräftigen Heferasse.

Die Beobachtungen von Effront lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1) Die Flußsäure drängte, auch wenn sie nur in einmaligen Gaben zur Anwendung kam, die Säurebildung in Maischen zurück. Es genügten 10 g der käuflichen, etwa 30 % Flußsäure enthaltenden Säure pro Hektoliter, um die Buttersäurebildung vollkommen zu verhindern.

2) Die Flußsäure wirkte bei der Gärungstemperatur von 30° außerordentlich konservierend auf die diastatische Kraft des Malzes, sodaß nach 7 Tagen bei passendem Flußsäurezusatz noch 80 % derselben erhalten waren, während sie ohne einen solchen Zusatz innerhalb derselben Zeit auf 12 % zurückgegangen war.

3) Andere Mineralsäuren, die Schwefelsäure und Salzsäure, besaßen diese konservierende Wirkung auf die Diastase nicht. Nach 5 Tagen war die mit obengenannten Säuren versetzte Diastase schon vollkommen tot.

4) Größere Flußsäuremengen — 25 g pro Hektoliter — waren der Diastasewirkung bei 30° vollkommen schädlich und bei 55° schadeten schon Flußsäurezusätze von 6—7 g pro Hektoliter. Kleinere Flußsäuregaben (6—7 g) bei 30° beförderten die Diastasewirkung etwas, wie solches übrigens auch für andere Mineralsäuren bekannt ist.

5) Gaben von 10 g Flußsäure pro Hektoliter erhielten die Diastasewirkung des Malzes bei 30° so lange und energisch, daß es gelang, Stärkemehl bis zu 95 % in Maltose überzuführen, während ohne einen Flußsäurezusatz nur 75 % erreicht wurden.

6) In zehnprozentigen Lösungen von reinem Rohzucker war eine Flußsäuregabe von 5—6 g so vernichtend für die Hefe, daß eine Gärung nicht mehr eintrat. Ein gleiches Quantum Fluorkalium erhöhte dagegen die Gärkraft der Hefe sehr bedeutend.

7) Bei Gegenwart von ausreichenden Mengen von Hefenährstoffen trat diese Schädigung der Gärthätigkeit der Hefe nicht mehr in demselben Maße ein und es wurde auch bei größeren Gaben eine sehr energische Beförderung der Gärung und eine Erhöhung der Alkoholausbeute erzielt.

8) Die Flußsäure verzögerte in gewissem Maße den Beginn der Gärung, erzeugte aber eine sehr kräftige Nachgärung in dextrinhaltigen Maischen, so daß die Endresultate mit Flußsäure immer erheblich besser waren als ohne dieselbe.

9) Die Fluorverbindungen zeigten diese gärungsverzögernde Eigenschaft nicht in gleichem Maße, wie die freie Flußsäure.

10) Man kann bei Anwendung von Flußsäure und Fluorverbindungen sehr erheblich an Malz sparen, da die konservierende Kraft dieser Verbindungen die nachwirkende Kraft der Diastase unge-

schwächt erhält, während dieselbe in Maischen ohne einen Flußsäurezusatz bei der üblichen Gärfrist sehr erheblich geschwächt wird.

11) Man kann bei der Anwendung der Flußsäure eine sehr viel niedrigere Zuckerbildungstemperatur einhalten als ohne dieselbe und hierdurch (Schuster's Maischverfahren) sehr bedeutend an Malz sparen.

12) Man erhält bei der Anwendung von Flußsäure auch mit sehr schlechtem Malz noch sehr befriedigende Resultate, da die antiseptische Wirkung der Flußsäure in Maischen eine vollkommene ist.

13) Es ist sogar möglich, mit der Anwendung der Flußsäure ohne einen eigentlichen Maischprozeß zu arbeiten. Effront zog z. B. vom Kilo Stärkemehl mit Flußsäure aus Mais, welcher gedämpft und bei 35 ^{0} mit Malz versetzt zur Gärung angestellt wurde, 62.26 Literprozent Alkohol, während ohne Flußsäure nur 41.74 gezogen wurden.

14) Die durch die Flußsäure erzielten Mehrerträge lassen sich nicht allein durch die Eindämmung der Säurebildung und die Rettung der entsprechenden Kohlehydratmengen für die Gärung erklären, die Gärung wird vielmehr durch die Flußsäure eine reinere und kräftigere.

15) Der mit Flußsäure gewonnene Alkohol ist sehr viel reiner als der ohne Flußsäure gewonnene.

Diese Beobachtungen Effront's hat der Verfasser in Gemeinschaft mit Cluß und Schuppan in zahlreichen Versuchen geprüft; ferner liegen im Großen ausgeführte Versuche und endlich sehr zahlreiche Beobachtungen über die Anwendung der Flußsäure in der Praxis vor.[1]) Aus diesen Untersuchungen und Beobachtungen ergeben sich folgende feststehende Gesichtspunkte für die Flußsäure.

1) Die Flußsäure hat sich als unfehlbar wirksam gegen das Auftreten und die Vermehrung der Säuren in der Brennerei bewährt und zwar mit solcher Sicherheit, daß wir diese Wirkung als eine souveräne bezeichnen können. Vor allem ist es die schädliche Buttersäuregärung, welche durch die Flußsäure mit Sicherheit unterdrückt wird.

2) Die Flußsäure und die Fluoride wirken in energischer Weise konservierend auf die Diastase des Malzes, es behält daher die Diastase ihre nachwirkende Kraft während der Nachgärung voll und ganz. Dadurch wird eine erhebliche Malzersparnis ermöglicht, denn man ist nicht mehr dazu gezwungen, die Zuckerbildungstemperatur so hoch, als es mit der Diastasewirkung überhaupt vereinbar ist, zu wählen, wie man dieses bisher zu thun gezwungen war, um die gärungsstörenden Organismen niederzuhalten, sondern man kann jetzt die der Diastasewirkung günstige, niedrige Temperatur zur Maischung wählen,

1) Das Flußsäureverfahren in der Spiritusfabrikation. Nach Untersuchungen von Dr. Cluß und Dr. Schuppan wie nach den Erfolgen der Praxis kritisch bearbeitet von Dr. M. Märcker, Geh. Regierungsrat und Professor in Halle a. S.

da die Flußsäure ihrerseits mit Sicherheit die Unterdrückung der Pilze besorgt. Die Versuche von Cluß beweisen denn auch, daß man mit 5 % Darrmalz bei Maisverarbeitung sehr gute Resultate erzielen kann. Ferner ist es mit Anwendung der Flußsäure möglich, auch mit einem sehr geringwertigen Malz zu arbeiten.

3) Die Flußsäure und die Fluoride zeigen unter verschiedenen Verhältnissen eine sehr verschiedene Wirksamkeit. In stark sauren Lösungen wirken sie z. B. sehr viel energischer als in weniger sauren oder neutralen, in konzentrierten Maischen wirken sie deutlicher als in verdünnteren. Es ist von hoher Wichtigkeit, dieses verschiedene Verhalten bei Anwendung der Flußsäure zu berücksichtigen.

4) Nur wo unter außergewöhnlich günstigen Verhältnissen die Hefe vollkommen frei von störenden Nebenorganismen war, zeigte die Flußsäure keine Wirkung. Aber auch in solchen Fällen ist die Anwendung der Flußsäure zu empfehlen, da die Erfahrung gelehrt hat, daß auch unter günstigen Verhältnissen leicht eine Änderung zu Ungunsten des Betriebes eintreten kann, welche vermieden worden wäre, wenn man die Flußsäure als dauerndes Mittel angewendet hätte.

5) Wo es sich um die Beseitigung von akuten Leiden in der Brennerei handelte, hat die Flußsäure nicht in einem einzigen Falle ihre Wirkung versagt. Für solche Fälle steht der hohe Nutzen der Flußsäure über jedem Zweifel.

6) Ein noch höherer Wert der Flußsäure und der Fluoride in der Brennerei liegt aber in der Regelmäßigkeit des Betriebes und der Ausbeute, welche bei dem Gebrauch derselben eintritt. Gerade in der Eigenschaft der Flußsäure als Regulator des Betriebes glauben wir den höchsten Nutzen dieses Mittels finden zu müssen.

7) Bei dieser Sachlage ist es möglich, daß die Flußsäure unter Umständen erst in längeren Betriebsperioden einen Nutzen sicher entwickelt, man kann daher den Wert derselben auch erst nach dem Ausfall einer längeren Betriebsperiode nach der Regelmäßigkeit und Gleichmäßigkeit, mit welcher hohe Erträge innerhalb einer solchen längeren Zeit erzielt werden, beurteilen.

8) Als charakteristische, bei der Anwendung der Flußsäure auftretende Gärungserscheinungen sind folgende hervorzuheben: Die Angärung wird durch die Anwendung der Flußsäure, namentlich wenn man, um eine Wirksamkeit zu erzielen, gezwungen ist, größere Mengen zur Anwendung zu bringen, zuweilen nicht unerheblich verzögert. Meistens hat dieses nichts zu sagen, da eine kräftig einsetzende Nachgärung das Versäumte einholt. Wo es indessen darauf ankommt, innerhalb einer kurz bemessenen Gärfrist eine große Zuckermenge zu vergären, kann diese Erscheinung lästig werden und den Vorteil der Flußsäure unter Umständen in Frage stellen. Unter solchen Verhältnissen wird man daher eine gewisse Vorsicht in der Höhe der Flußsäuregabe walten lassen und jeden Überschuß, der unter anderen

Verhältnissen nicht schaden würde, vermeiden. Auch wird wahrscheinlich in solchen Fällen das Fluorammonium oder eine mit Natronlauge genau neutralisierte Flußsäure besser zur Anwendung zu bringen sein, da die Salze der Flußsäure nach den vorliegenden Erfahrungen kaum merkbar gärungsverzögernd wirken.

Vor allem aber wird man alsdann eine höhere Anstelltemperatur wählen, da die mit Flußsäure versetzten Maischen sich nicht so hoch erwärmen.

Die Hauptgärung tritt weniger stürmisch auf, man gebraucht deshalb bei der Anwendung der Flußsäure erheblich weniger Steigraum und auch die während der Hauptgärung eintretende Temperatursteigerung ist nicht eine so hohe als sonst.

Auf die Hauptgärung folgt fast ohne einen jähen Übergang eine sehr kräftige Nachgärung und in dieser liegt ohne Zweifel der Hauptvorteil der Flußsäure. Dieselbe erhält die Hefe in den Maischen länger gärkräftig und sorgt durch die Erhaltung der nachwirkenden Kraft der Diastase, daß dieser kräftig gebliebenen Hefe auch genügendes Gärungsmaterial zugeführt wird.

9) Die Wirkung der Flußsäure und der Fluoride auf die Hefe ist derart, daß ein mäßiger Zusatz eine sehr kräftige Hefevermehrung hervorruft, ein stärkerer Zusatz dagegen wiederum die Menge der Hefezellen vermindert. Dagegen wird die Qualität der Hefe unter dem Einfluß der Fluorverbindungen entschieden eine bessere. Es geht dies aus den Versuchen hervor, bei welchen die mit größeren Mengen Fluorammonium behandelte Hefe, obwohl sich etwa 100 Hefezellen weniger gebildet hatten als bei der mit geringeren Mengen Fluorammonium behandelten, einen um 0.35 % höheren Ertrag an Alkohol ergab.

10) Wo die Vergärung vor der Anwendung der Flußsäure eine schlechte war, wird sie nach der Anwendung derselben mit der Gesundung der ganzen Verhältnisse der betreffenden Brennerei eine bessere, wo sie aber schon von Anfang an gut war, wird sie durch die Anwendung der Flußsäure zwar nicht immer gebessert, wohl aber zeigt dann die Gärung einen reineren Verlauf und damit findet eine Steigerung im Alkoholertrage statt.

11) Von sehr günstigem Einfluß ist endlich die Anwendung der Flußsäure auf die Beschaffenheit der aus diesen Maischen gewonnenen Schlämpe. Dieselbe säuert beim Stehen nur sehr unbedeutend weiter und besitzt eine vorzügliche Haltbarkeit, sodaß die für die sonstige, gute Konservierung der Schlämpe erforderlichen Maßregeln, das Halten auf einer hohen Temperatur etc., bei der Anwendung der Flußsäure überflüssig werden. Ganz natürlich ist es hiernach, daß auch diese Schlämpe ein gesunderes Futter darstellt und so wird denn auch vielfach berichtet, daß mit Einführung des Flußsäureverfahrens die Schlämpemauke in den betreffenden Wirtschaften

erloschen sei, ferner, daß es möglich sei, aus sehr schlechtem Material eine sehr gute und gesunde Schlämpe zu erhalten. Auch von den Tieren wird die Flußsäureschlämpe gern aufgenommen, dieselben gewöhnen sich in kurzer Zeit an den durch den geringeren Säuregehalt bedingten, veränderten Geschmack. Endlich hat auch Tappeiner durch Versuche nachgewiesen, daß die in der Praxis der Brennerei angewendete Menge Flußsäure oder Fluorammonium in der Schlämpe für die Tiere vollkommen unschädlich ist, ebenso auch die in die Milch übergehenden, übrigens minimalen Fluormengen.

In betreff der bei der praktischen Anwendung der Flußsäure und Fluoride zu beachtenden Punkte müssen wir auf unsere oben citierte Schrift verweisen.

Von Heinzelmann sind an Stelle der Flußsäure die Sulfite des Natriums und Calciums als Antiseptika in Vorschlag gebracht[1]). Auch mit diesen Verbindungen hat der Verfasser mit seinen Mitarbeitern Versuche ausgeführt, ebenso wie auch hierüber Beobachtungen aus der Praxis vorliegen. Die wesentlichen Ergebnisse derselben sind folgende:

1) Die schwefligsauren Salze zeigten zuweilen einige Wirkung, aber dieselbe war nicht so sicher und intensiv wie diejenige der Fluoride. Es ist dieses sehr erklärlich, denn die einzige Wirkung, welche die Sulfite besitzen, ist die antiseptische, d. h. die Nebenorganismen der Gärung unterdrückende. Dagegen erwies sich die schweflige Säure nach den Versuchen von Cluss als sehr wenig wirksam zum Schutze der Diastase. Auch ist die mit schwefligsauren Salzen gewonnene Hefe nicht so gärkräftig, als die mit Fluoriden gezüchtete.

2) Die Sulfite müssen, um ihre Wirkung zu äußern, in verhältnißmäßig großen Mengen angewendet werden. 160^{gr} neutrales schwefligsaures Natrium pro Hektoliter wird aus der Praxis als die geeignetste Menge bezeichnet. Bei dieser Menge entwickelt sich aber bei der Gärung ein unerträglicher Geruch nach Schwefelwasserstoff und anderen Schwefelverbindungen, und es werden die Metallteile der Brennereiapparate in so energischer Weise angegriffen, daß sich hierdurch schon die Anwendung so großer Mengen von Sulfiten verbietet. Wendet man sie aber in geringeren Mengen an, so helfen sie eben nichts. Auch sind bei den großen Mengen die Kosten sehr erheblich höher, als bei Anwendung der Fluoride.

3) Der dann später von Heinzelmann[2]) vorgeschlagene, billige, saure schwefligsaure Kalk wirkt, in gleichen Mengen wie das Natriumsalz gegeben, aller Wahrscheinlichkeit nach ebenso wie die anderen schwefligsauren Salze, aber er muß, um zu wirken, auch in

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 95 und **13**, 268.
2) Ebendaselbst **14**, 96.

ansehnlichen Mengen gegeben werden. Die von Heinzelmann vorgeschlagene kleine Gabe des sauren schwefligsauren Kalkes erwies sich nach den von uns ausgeführten Gärungsversuchen und mikroskopischen Beobachtungen als vollkommen unwirksam. Sobald man aber größere Mengen dieses Mittels anzuwenden gezwungen ist, treten dieselben Kalamitäten hervor, wie bei den anderen schwefligsauren Salzen.

4) Aus diesen Gründen sind wir zu der Ansicht gekommen, daß die schwefligsauren Salze die Konkurrenz mit der Flußsäure und den Fluoriden in der Brennerei nicht aufnehmen können und diese Ansicht wird am besten dadurch illustriert, daß die gut geleiteten und eingerichteten Brennereien der heißen Länder, welche früher die schwefligsauren Salze angewendet haben, diese Anwendung zu gunsten der Flußsäure aufgegeben haben.

Ganz neuerdings hat B. Görner[1]) in Lissabon die Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Antiseptikum empfohlen. 1—2 ^{gr} Schwefelkohlenstoff pro 1000 Liter Maische, entweder beim Kühlen oder beim Anstellen oder während der Gärung zugesetzt, sollen die Säurebildung sehr energisch unterdrücken und die Alkoholausbeute erhöhen. Das Verfahren ist zum Patent angemeldet. Die wenigen, bis jetzt über dasselbe vorliegenden Beobachtungen aus der Praxis gestatten noch kein Urteil über den Wert des Verfahrens.

Sehr interessante Beobachtungen hat Delbrück über die Vergärungsfähigkeit der Maische und die Heferassen gemacht[2]). Der Verfasser ging von dem Gedanken aus, daß es bei der Vielseitigkeit der Thätigkeit der Hefe auch Hefen geben könnte, welche im stande sind, Dextrine zu vergären oder doch zu invertieren, in welchem Falle man die Diastase für die Nachgärung entbehren und die Maische nach der Zuckerbildung durch Erhitzen sterilisieren könnte. Der Verfasser prüfte nun verschiedene Reinhefen in dieser Richtung und erhielt zunächst das Resultat, daß in allen Fällen die Gärung aufhörte, während doch noch eine gewisse Menge, durch die Analyse als Zucker nachweisbarer Substanz, in der Würze vorhanden war. Die nähere Untersuchung zeigte nun, daß diese Substanz kein wirklicher gärungsfähiger Zucker, sondern bereits ein Übergangsprodukt zum Dextrin war, welches Delbrück Scheinzucker nennt, während englische Forscher sie als Amyloin bezeichnen. Die verschiedenen Heferassen ließen nun aus ein und derselben Würze verschiedene Mengen Amyloin unvergoren und der Verfasser vermutet nach seinen Versuchen, daß die Hefe auch ein diastatisches Vermögen besitzen kann, und daß die Möglichkeit, diese diastatische Fähigkeit der Hefe zu stärken, nicht ausgeschlossen ist. Vielleicht spielt hierbei

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 395.
2) Ebendaselbst Ergänzungsheft p. 30.

die Züchtungstemperatur oder der Säuregehalt der Kunsthefe eine Rolle. Da aber auch die starke Hefe nicht im stande ist, das Amyloin vollständig zu vergären, sondern hierzu der Mitwirkung der Diastase bedarf, so sind die Mittel, welche die diastatische Kraft konservieren, nicht zu entbehren.

An Erfindungen auf dem Gebiete des Apparaten- und Maschinenbaues fehlt es auch im Berichtsjahre nicht. Wir nennen die zahlreichen Maschinen zum Legen und Ausheben der Kartoffeln, einen von Johann Hampel konstruierten Entschaler für Maische, verschiedene Apparate zur Bearbeitung des Malzes, selbstthätige Hefe- und Gärbottich-Kühler, ferner zahlreiche Destillier- und Rektifizier-Apparate resp. Verfahren, von denen eine Neuerung an dem Ilges'schen Feinsprit-Automaten[1]) hervorgehoben werden mag. Das wesentliche dieser Neuerung ist die Anbringung eines Temperaturregulators, welcher es ermöglicht, die Temperatur des durchfließenden Lutters gleichmäßig, insbesondere zwischen 88° und 85.5° zu erhalten, was für die gleichmäßige Darstellung eines Destillates von hoher Feinheit erforderlich ist.

Auch das Verfahren von Traube[2]), welches in der Abscheidung des Fuselöls mittels Potaschelösung von bestimmter Dichte besteht, ist wieder Gegenstand der Prüfung gewesen[3]). Dasselbe ist jetzt vom Erfinder vereinfacht worden durch eine geringere Anzahl von Abhebungen infolge der Verbindung mit der Kolonne. Ein besonderer Vorzug ist der äußerst geringe Verlust, indem 96—99 % des Rohspiritus als Feinsprit gewonnen werden. Der Betrieb soll bequem sein, und die Erzeugung und Abhebung der Schichten wird ohne Mühe in kurzer Zeit und ohne Verlust von Material bewirkt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Verfahren dazu geeignet sein könnte, die Kohlefiltration zu ersetzen, vor welcher es den Vorzug der bequemeren Ausführung, größerer Billigkeit und Vermeidung von Verlusten haben würde.

Endlich erwähnen wir noch den neuen Spirituskontrolapparat von Horn[4]), durch welchen beabsichtigt wird, dem Brennereibesitzer und der Steuerbehörde eine absolut genaue Überwachung der Spiritusfabrikation zu ermöglichen, dabei jegliche Unregelmäßigkeit und Unredlichkeit im Betriebe ausschließend. Der Apparat besteht aus einem Alkoholmesser und einem Probenehmer, sodaß die Angabe des Alkoholmessers am Ende der Kampagne von der Steuerbehörde an oberster Stelle durch eine Durchschnittsprobe der ganzen Fabrikationsperiode kontroliert werden kann. Der Hauptvorteil des Apparates liegt darin, daß der Probenehmer nicht am Anfang oder am

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1890, **13**, 351.
2) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1889, **12**, 230.
3) Ebendaselbst 1891, **14**, Ergänzungsheft p. 32.
4) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 372.

Ende der Füllung des Meßkörpers die Probe entnimmt, sondern erst dann, wenn nach mehrmaliger inniger Mischung der ganzen Füllung des Meßgefäßes sich dieses zu entleeren beginnt, wodurch ein durchaus genaues Durchschnittsmuster erhalten wird. Der Apparat ist gegen Eingriffe jeder Art geschützt und kann auch mit einem Maischkontrolapparat kombiniert werden. Inwieweit derselbe sich in der Praxis bewähren wird, muß die weitere Prüfung lehren.

Auf dem analytischen Gebiete ist nur wenig Neues zu verzeichnen. Über Zuckerbestimmungen liegt eine große Anzahl von Arbeiten vor[1]), welche teils von der Ermittelung mehrerer Zuckerarten neben einander, teils von der Ausführung der Bestimmung einzelner Zuckerarten nach etwas von den gewöhnlichen abweichenden Methoden handeln. Zu erwähnen sind ferner die umfangreichen, exakten Arbeiten vnn Ost über die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung[2]). Der Verfasser hat die Methode neuerdings verbessert und weiter ausgebildet, so besonders auch für die Bestimmung der Maltose.

An dieser Stelle möge auch eine Arbeit von E. G. Wiechmann Erwähnung finden[3]), in welcher Verfasser den Einfluß, den die Zeitdauer des Kochens, die Säuremenge und das Verhältnis zwischen Kochdauer und Säuremenge auf die Veränderung hat, welche bei der Einwirkung von Salzsäure auf Invertzucker, Dextrose und Lävulose stattfindet, studierte. Es zeigte sich, daß diese Einflüsse sich bei den verschiedenen Zuckerarten in sehr verschiedenem Maße geltend machen.

Weiter wird über Prüfung mehrerer älterer Methoden berichtet, welche im allgemeinen ein wenig günstiges Resultat für dieselben ergeben haben. So hält Bornträger[4]), der durch seine Arbeiten über die Untersuchung des Spiritus auf Verunreinigungen bekannte Forscher, die von U. Gayon angegebene Aldehydreaktion mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung zum quantitativen Nachweis für gänzlich unbrauchbar, besonders bei Gegenwart von Acetal, welches die Fuchsinfarbe zerstört.

Neumann-Wender[5]) hat die Furfurolreaktionen zum Nachweis der Fuselöle in Spirituosen, welche von Jorisson, Uffelmann, Müller bezw. Eckmann & Udransky in Vorschlag gebracht sind, einer Prüfung unterzogen und dabei gefunden, daß alle diese Reaktionen dieselben Fehler wie die andern Prüfungsmethoden auf Fuselöl und daher gar keinen Wert besitzen, wenn ätherische

---

1) Zeitschr. f. analytische Chemie **30**, 63.
2) Ebendaselbst **29**, 637 und Ber. der deutsch. chem. Ges. 1881, 1634.
3) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 396.
4) Zeitschr. f. analytische Chemie **30**, 208.
5) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiene 1891, p. 1.

Öle, Essenzen und sonstige fremde Stoffe in den zu untersuchenden Spirituosen enthalten sind.

Die Bestimmung des Alkohols durch Oxydation mit Permanganat, welche B. Röse in Vorschlag gebracht hat, hält R. Benedikt[1]) nach seinen Erfahrungen für durchaus nicht geeignet. Auch Grünhut[2]) berichtet ungünstig über diese Methode.

Eine Methode zur Analyse der Branntweine, welche sich auf die Bestimmung der Äther, Aldehyde, höheren Alkohole und stickstoffhaltigen Produkte erstreckt, und welche zur Ermittelung minimaler Mengen der genannten Bestandteile geeignet sein soll, teilt Ed. Mohler mit.[3])

Über den Einfluß der sogenannten, stickstoffreien Extraktstoffe auf das Ergebnis der Stärkebestimmung in Cerealien haben J. C. Lintner und G. Düll Versuche ausgeführt.[4]) Die Verfasser prüften auch den Umrechnungsfaktor für Dextrose auf Stärke, welcher im allgemeinen zu 0.9. von Sachsse zu 0.917 und von Soxhlet zu 0.94 angegeben wird. Sie fanden, daß bei der Stärkebestimmung in Cerealien zur Umrechnung der Dextrose auf Stärke der Faktor 0.9 ohne jegliche Korrektur angewendet werden kann, indem mit Anwendung dieses Faktors sich die Fehler, welche die stickstofffreien Extraktstoffe bei der Invertierung bedingen, mehr oder weniger, unter Umständen vollkommen kompensieren. Dagegen wird man bei Anwesenheit grösserer Mengen stickstoffreier Stoffe zur Berechnung der Stärke mit dem Faktor 0.9 keine Näherungswerte mehr erhalten. Sind stickstofffreie Extraktstoffe abwesend, so erhält man mit dem Faktor 0.94 die richtigsten Werte.

Wenden wir uns zum Schluß zu den mehr theoretischen Arbeiten, so finden wir hier eine so große Anzahl, daß wir nur die wichtigsten kurz hervorheben können.

Über die Diastase ist zunächst eine Untersuchung von Szilagyi[5]) zu erwähnen, welche die Arbeiten Lintners bestätigt und erweitert. Obgleich das Fermentativvermögen von Gerstenmalz- und Hafermalzdiastase das gleiche war, ergab die Hafermalzdiastase doch höhere Werte, woraus hervorgeht, daß beim Vorhandensein von Stärke die Wirkung der Hafermalzdiastase eine größere sein muß, was auch mit den in der Praxis mit Hafermalz vielfach gemachten, günstigen Beobachtungen im Einklang steht. Die Ursache ist in der kräftigeren Nachwirkung der Diastase des Hafermalzes zu suchen, denn die Vorzüge desselben treten besonders bei der Verarbeitung

1) Chemikerzeitung 1891, **15**, 45.
2) Ebendaselbst p. 847.
3) Compt. rend. 1891, **112**, 53.
4) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 348.
5) Chemikerzeitung 1891, **15**, 349.

defekter Getreidearten hervor, deren Stärkekörner in Zersetzung begriffen sind und dextrinreichere Maischen liefern.

J. Wortmann[1]) fand bei seinen Untersuchungen über den Nachweis, das Vorkommen und die Bedeutung des diastatischen Enzyms in den Pflanzen die Diastase sehr verbreitet. Auch in stärkefreien, nicht keimenden Samen ist sie vorhanden, jedoch in so geringer Menge, daß ihr eine physiologische Bedeutung nach Ansicht des Verfassers nicht zuzuschreiben ist. Verfasser ist der Ansicht, daß zur Umwandlung des Stärkemehls in den meisten Fällen neben der Diastase die direkte Vermittelung des Protoplasmas erforderlich ist.

J. Mrotschkovsky[2]) fand, daß das diastatische Ferment durch dreiprozentige Karbolsäure noch nicht vernichtet, durch schwächere Karbolsäure und durch fünfprozentige Jodoformlösung überhaupt nicht beeinträchtigt wird. Dagegen wird die Einwirkung der Diastase auf Stärkemehl schon durch 0.1 % Salicylsäure und durch Quecksilberchlorid in der Verdünnung von 1:200000 völlig aufgehoben.

O'Sullivan und Tompson[3]) veröffentlichen Studien über Invertase, welche sich auf die Erforschung der Wirkungsweise der Invertase auf Rohrzucker erstreckten. Auch die Zusammensetzung der Invertase, sowie ein Verfahren zur Darstellung wird angegeben.

A. Fernbach[4]) hat seine Untersuchungen über das Invertin der Hefe erweitert. Er hat das Verhalten des aus verschiedenen Hefen und aus Aspergillus niger dargestellten Fermentes, sowie die Bedingungen für die Bildung desselben, insbesondere den Einfluß der Nährstofflösung, in welcher die Hefe kultiviert wird, eingehend studiert.

Über die Glukase veröffentlicht Robert Géduld[5]) eine aus dem Laboratorium von Jules Cuisinier herrührende Arbeit, welche zu folgenden Resultaten führte. Die Glukase existiert teils in löslichem, teils in unlöslichem Zustande in den nicht gekeimten Getreidekörnern, auch in der gekeimten Gerste, und zwar hier in löslicher Form. Sie verflüssigt nicht Stärkekleister und wandelt lösliche Stärke nur äußerst schwach um. Dagegen wandelt sie bei 50—60° die verschiedenen Dextrine teilweise und allmählich mit gleicher Geschwindigkeit in Dextrose um, wahrscheinlich unter Bildung von Zwischenprodukten. Wird der gebildete Zucker durch Gärung zerstört, so kann sämmtliches Dextrin abgebaut werden. Die Maltose

---

7) Botanische Zeitung 48, 581.
1) Hygienische Rundschau 1, 324.
2) Journal of the Chemikal Society 1890, p. 834.
3) Annales de l'Institut Pasteur 1890, 4, 641.
4) Wochenschrift für Brauerei 1891, 8, 545. 568. 618, daselbst nach Destillerie Francaise.

wird durch die Glukase sehr leicht vollständig in Dextrose übergeführt. In der Vegetation spielt die Glukase eine grosse Rolle, indem sie die Überführung der Stärke in Dextrose vermittelt.

Andere Arbeiten haben die Hefe zum Gegenstande.

So prüfte E. Laurent[1]) etwa 100 organische Stoffe auf ihre Fähigkeit, als Nährstoffe für die Hefe zu dienen. Bei vielen dieser Stoffe beobachtete Verfasser die Bildung von Glykogen in der Hefe, dessen Menge bis zu 32.6% betragen kann.

In anderen Versuchen[2]) prüfte Laurent den Nährwert der Nitrate und Ammoniaksalze für die Hefe und erhielt das günstigste Resultat mit den Ammoniaksalzen; die Nitrate standen diesen bedeutend nach, und die Nitrite erwiesen sich völlig unbrauchbar.

Über den Stickstoffgehalt der Hefe macht Wijsmann[3]) interessante Mitteilungen. Seine Versuche zeigen, daß die Kenntnis des Gesammtstickstoffgehaltes der Hefe am Ende der Gärung nur sehr unvollkommene Einsicht in die Gärungsphysiologie gewähren kann, da diese Zahl während einer einzelnen Gärung schon sehr großen Schwankungen unterliegt.

Zur systematischen Einteilung der Hefepilze macht Jos. Krieger[4]) den Vorschlag, statt der Sporenbildung, die kein Charakteristikum für die Saccharomyceten sei, die physiologische Thätigkeit, die chemische Einwirkung auf die Kohlehydrate, zur Bestimmung der Saccharomycesarten zu verwenden.

L. Perdrix[5]) berichtet über einen stärkevergärenden und Amylalkohol erzeugenden, anäroben Wassermikroben, den Bacillus amylozymicus. Derselbe wächst auf allen stärkehaltigen Rohmaterialen, verwandelt Stärke in einen der Glukose nahestehenden Zucker und vergärt, wenn die Säure neutralisiert wird, diesen Zucker. Dabei entsteht neben Äthylalkohol stets Amylalkohol. Es wäre nicht unmöglich, daß durch die Thätigkeit dieses oder ähnlicher, im Wasser vorkommender Mikroben der in dem Rohspiritus stets vorhandene Amylalkohol gebildet wird, indem der Bacillus sich auf der in unverzuckertem Zustande in der Maische in geringer Menge doch stets noch vorhandenen Stärke, unter dem Schutze der bei der Gärung gebildeten Kohlensäure entwickelt.

Zahlreich sind die Untersuchungen über die Milchsäuregärung, sowie die Verfahren zur technischen Darstellung der Milchsäure. Dieselbe soll als Zusatz bei der Hefebereitung, an

1) Botanische Zeitung **48**, 719.
2) Biedermanns Centralblatt für Agrikulturchemie 1891, **20**, 358.
3) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 277.
4) Amerikanischer Bierbrauer **24**, 5.
5) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 176, daselbst nach Annales de l'Institut Pasteur 1891, No. 5.

Stelle der bisher durch eine Milchsäuregärung des Hefeguts erzeugten Milchsäure, in der Brennerei benutzt werden, da sie ein sehr gutes Mittel zur Einschränkung der Bakterienentwickelung ist. Wir besprechen zuerst die umfangreiche Arbeit von Adolf Meyer[1]), des auf dem Gebiete der Gärungschemie durch sein Lehrbuch wohlbekannten Forschers. Seine Studien über die Milchsäuregärung bezwecken das Wesen und speziell den Chemismus der Milchsäuregärung zu erforschen. Bei Versuchen über die Frage, welche Rolle der freie Sauerstoff bei der Milchsäuregärung spielt, fand der Verfasser zunächst die schon lange bekannte Thatsache bestätigt, daß die Milchsäuregärung sehr begünstigt wird, wenn Gelegenheit zur Neutralisierung des sauren Gärungsproduktes gegeben ist. Ferner zeigte sich, daß Milchsäuregärung möglich ist bei Abschluß von Sauerstoff; jedoch hat freier Sauerstoff einen sehr bedeutend begünstigenden Einfluß auf die Milchsäuregärung, sowohl zu Anfang wie dauernd. Die Menge des bei der Milchsäuregärung in Mitleidenschaft gezogenen Sauerstoff ist jedoch zu gering, um in der Gleichung dieser Gärung eine Rolle zu spielen. Weitere Versuche über die bei der Milchsäuregärung etwa auftretenden Gase zeigten, daß es echte Milchsäuregärungen ohne erhebliche Kohlensäureentwickelung giebt. Andere Versuche hatten die Feststellung des Temperaturoptimums zum Gegenstande und führten zu dem Resultat, daß dasselbe zwischen 30° und 40° zu suchen ist und daß, wie bei allen bis jetzt bekannten physiologischen Temperaturkurven, der obere Zweig der Kurve kürzer ist als der untere, denn 22° erwies sich für die dauernde Gärung wenigstens, noch offenbar günstiger als 50°. Zwischen 30° und 40° erhält man bei den höheren Temperaturen mehr die reineren Milchsäuregärungen, während die tieferen wohl einer dauernden raschen Vergärung günstig sind, aber leichter durch Entwickelung von Wasserstoff und sonstige putride Erscheinungen gestört werden. Als günstigste Basis zur Neutralisation der entstehenden Säure erwies sich der Kalk; Magnesia ist bedeutend schlechter und Zink am ungeeignetsten. Endlich giebt der Verfasser Beiträge zur Feststellung der Gleichung der Milchsäuregärung. Es wurden zu diesem Zweck 10g Milchzucker vergoren und daraus 83.9% Milchsäure und 3.7% Essigsäure erhalten. Zu demselben Resultat führten verschiedene, in ganz anderer Art ausgeführte Versuche. Auch zeigte es sich wieder bei diesen Versuchen, daß keine ansehnliche selbständige Gasentwickelung bei der Gärung stattfand. Ebenso zeigte ein Kontrollversuch, daß nicht noch andere, bei der Analyse übersehene Gärungsprodukte vorhanden waren. Es gelang daher auch auf diesem Wege nicht, den noch bleibenden Rest von etwa 12—13% verschwundenen Milchzuckers zu identifizieren und

3) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 183. 191. 199.

der Verfasser hält bis zur Aufklärung jenes Verlustes theoretische Folgerungen aus seinen Versuchen für verfrüht, macht aber auf die praktische Bedeutung derselben, insbesondere auch für die Fabrikation der Milchsäure, aufmerksam.

Über einen neuen, in einem Brunnenwasser aufgefundenen Bacillus, welcher bei der Vergärung von Rohrzucker die bisher unbekannte linksdrehende Milchsäure liefert, berichtet E. Scherdinger[1]). Die Säure ist mit Wasserdampf flüchtig, hellgelb, schwer beweglich, sauer reagierend, löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Die Salze dieser Säure drehen rechts. Aus einer Lösung gleicher Teile des rechts- und linksdrehenden Zinksalzes krystallisiert das gärungsmilchsaure Zink aus; letzteres, und damit wohl auch die Gärungsmilchsäure, bestehen daher wahrscheinlich aus zwei entgegengesetzt optischen Aktiven.

Verfahren zur Fabrikation der Milchsäure teilen M. E. Delacroix[2]), G. Jaquemin[3]) und Larrieu[4]) mit.

Über die physiologische Wirkung des Alkohols resp. über seinen Nährwert sind neuerdings wieder Versuche ausgeführt. So berichtet R. Wolffhardt[5]), daß 15—30^g absoluten Alkohols verschlechternd auf die Verdauung sowohl der Amylaceen wie des Fleisches wirkten, während 60^g 50$^0/_0$igen Kognaks die Amylaceenverdauung zu hemmen, die Fleischverdauung dagegen zu beschleunigen schienen.

C. von Norden[6]) fand, daß dem Alkohol eine eiweißsparende Wirkung zukommt und zwar werden die Kalorien des Alkohols bei eiweißreicher Kost gut, bei eiweißarmer dagegen schlecht verwertet.

Fritz Straßmann[7]) beobachtete bei einem Versuch mit Hunden eine starke Fettbildung durch die Alkoholgabe. Versuche über die Ausscheidung des Alkohols zeigten, daß der weit überwiegende Teil im Körper verbraucht wird und daß somit der Alkohol in geringen Dosen sich wie ein Nahrungsmittel verhält. Verfasser glaubt, daß etwa 90$^0/_0$ des eingeführten Alkohols dem Körper zu gute kommen.

Den vierten primären Amylalkohol hat L. Dissier[8]), vom Pinakolin ausgehend, dargestellt. Derselbe bildet eine krystallinische Masse, welche bei 48—50^0 schmilzt und bei 112—113^0 siedet. Auch den Trimethylacetaldehyd, welcher bei 3^0 schmilzt und bei 74—75^0 siedet, stellte Verfasser dar. Er weist ferner nach, daß

1) Wochenschrift für Brauerei 1891, **8**, 375.
2) Journal Pharm. Chim. 1891, **5**, Ser. 23, p. 287.
3) Ebendaselbst p. 229.
4) Chemikerzeitung 1891, **15**.
5) Münchener medizinische Wochenschrift 1890, No. 35.
6) Chemisches Centralblatt 1891, **2**, 43.
7) Ebendaselbst p. 382.
8) Chemikerzeitung 1891, **15**, Repertorium p. 150.

der von Freund und Lenze dargestellte Alkohol nicht der gesuchte, sondern Dimethyläthylcarbinol gewesen ist.

Über die Bildung der höheren Alkohole während der alkoholischen Gärung hat U. Lindet[1]) Untersuchungen ausgeführt. Dieselben ergaben, daß die höheren Alkohole nicht Produkte der normalen Gärung, sondern Produkte der Nebengärungen sind, denn unterdrückt man letztere durch Anwendung von viel Hefe, oder indem man auf andere Weise die Gärung sehr intensiv verlaufen läßt, so wird dadurch eine geringere Menge höherer Alkohole gebildet. Es entstehen daher die höheren Alkohole auch hauptsächlich während der Nachgärung, weil dann die Thätigkeit der Hefe eine verminderte ist. Da die höheren Alkohole durch Bildung von Äthern zur Entstehung des Bouquets beitragen, so zieht Verfasser aus seinen Untersuchungen für die Praxis den Schluß, daß man in den Fällen, wo ein Bouquet erwünscht ist, die Getränke nachgären lassen solle, während dies bei Gärungen, welche einen Alkohol ohne Nebengeruch geben sollen, peinlichst zu vermeiden ist, denn je später man die vergorene Würze zum Destillieren bringt, um so mehr setzt man sich der Gefahr aus, höhere Alkohole zu erhalten und die Ausbeute an Äthylalkohol herabzusetzen.

Die Verwendung des Spiritus zu Heiz- und Kochzwecken ist eine jetzt viel ventilierte Frage. In der Generalversammlung der Spiritusfabrikanten Deutschlands berichtete P. Brüggemann[2]) über diesen Gegenstand. E. Brinck[3]) veröffentlicht eine durch Abbildungen erläuterte Beschreibung der Spirituskoch- und Heizvorrichtungen für häusliche und gewerbliche Zwecke und Hanon[4]) teilt Ergebnisse der Prüfung von 10 Spirituskochapparaten mit.

Über die Verflüchtigung des Alkohols bei der Gärung hat E. Riß[5]) Versuche ausgeführt. Obgleich nur diejenige Menge Alkohol, welche von der entweichenden Kohlensäure mitgerissen wird, festgestellt wurde, berechnet Verfasser aus seinen Versuchszahlen doch die in der Praxis auf diese Weise verloren gehende Menge für je 100 Hektoliter Alkoholerzeugung pro Jahr auf 1 Hektoliter absoluten Alkohols. Hierzu würden also noch diejenigen Verluste kommen, welche durch Verdunstung an der Flüssigkeitsoberfläche aus den offenen Gärbottichen entstehen.

Den sehr eingehenden technischen Gutachten des kaiserl. Gesundheitsamtes über die Möglichkeit, die Echtheit bezw. Unechtheit von Kognak, Rum und Arrak auf chemischem

1) Compt. rend. 1891, **112**, 102 und Chemisches Centralblatt 1891, **1**, 849.
2) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, Ergänzungsheft p. 36.
3) Ebendaselbst p. 51.
4) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 112.
5) Ebendaselbst p. 148, nach Zeitschr. d. landw. Vereins in Bayern.

Wege festzustellen[1]), können wir hier nur den Schluß entnehmen, daß es nach dem gegenwärtigen Stande der chemischen Wissenschaft kein Mittel giebt, welches in sicherer Weise eine Unterscheidung des echten Kognaks, Rums oder Arraks von unechter Ware ermöglicht.

Einen Beitrag zur Frage der Konstitution der Jodstärke liefert Julius Toth[2]). Seine Untersuchungen führten den Verfasser zu dem Resultat, daß die Jodstärke nur Jod, nicht aber, wie von manchen Forschern angenommen wird, auch Jodkalium oder andere Jodverbindungen enthält. Versuche, die Jodstärkereaktion zur Bestimmung der Stärke zu verwenden, ergaben, daß dieses nur bei reinen Materialien möglich ist, da bei unreinen, z. B. Mehl, die Beimengungen ebenfalls Jod absorbieren.

Endlich sei noch der Anwendung des Ozons zum Altmachen des Branntweins und der Alkohole gedacht. Nach den Mitteilungen von Villon[3]) kann man durch Ozon den Branntwein, welcher zum Verbrauch oder zur Herstellung von Liqueuren bestimmt ist, einfach alt machen, oder in 3—4 Monaten feine Getränke erhalten.

---

4. Bierbereitung.

Für die Bereitung untergäriger Biere kommt als wichtigstes, stärkemehlhaltiges Braumaterial fast ausschließlich die zweizeilige Gerste in Frage, wenn auch zuweilen Mais, Reis, Kartoffeln etc. als Rohfrucht neben dem Gerstenmalz Verwendung finden. Bei der Herstellung mancher obergäriger Biere, der Weißbiere und belgischen Biere, findet dagegen stets eine gemeinschaftliche Verarbeitung von Gersten- und Weizen-Malz, bei derjenigen der schweren, englischen Biere von Gerstenmalz mit bedeutenden Mengen von Zucker statt. Die Gerste verwendet man fast immer als Darrmalz, in den seltensten Fällen als Rohfrucht oder Schwelchmalz. Zur Beurteilung der Gerste auf ihre Verwendbarkeit zu Mälzereizwecken ist neben dem Hektolitergewicht, der Farbe, Größe und Gleichmäßigkeit der Körner, dem Stickstoffgehalt derselben, welcher mit der Beschaffenheit des Mehlkörpers in innigstem Zusammenhange steht, ganz besonders die Keimfähigkeit wichtig. Die Bestimmung der letzteren erfolgt nach den

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, p. 1.
2) Chemikerzeitung 1891, **15**, 1523 und 1583.
3) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, **14**, 396.

Beschlüssen der Vorstände der Samenkontroll-Stationen zu Halle[1]) in streng wissenschaftlicher Weise. Eine schnellere Prüfungsmethode, welche nach Ausführung zahlreicher, vergleichender Versuche für die Praxis vielleicht von Wichtigkeit werden kann, ist von Windisch[2]) besprochen; dieselbe beruht auf einer Prüfung der Beschaffenheit des Keimlings nach Behandlung der Gerste mit siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge und gestattet die Ermittelung der Keimfähigkeit in der kurzen Zeit von 2 Stunden. Keimfähige Körner so behandelter, von Spelzen und Samenschalen befreiter Gerste, weisen einen festen, vollen, wachs- oder buttergelben, nicht keimfähige einen weichen, matschigen, grau- oder braun-schwarzen Keimling auf.

Nur Gersten, deren Keimfähigkeit in zuverlässigster Weise geprüft ist, und welche die oben angeführten Merkmale guter Braugersten aufweisen, lassen sich mit Sicherheit zu gutem Malze verarbeiten; allerdings muß auch dann noch eine Sonderung derselben nach Größe und Schwere und die Entfernung aller beschädigten Körner, sowie der Unkrautsämereien und des Staubes vorausgehen. Mischungen von zweizeiliger mit sechszeiliger Gerste lassen sich unter keinen Umständen in rationeller Weise verarbeiten, weil die letztere nicht nur bei der Weiche, sondern auch bei der Keimung auf der Tenne ein anderes Verhalten zeigt. Nach Durchführung dieser wichtigen Vorarbeiten, welche man durch entsprechend konstruierte Maschinen bewerkstelligt, erfolgt beim gewöhnlichen Betriebe sowohl als auch in der pneumatischen Mälzerei das Einweichen der Gerste in Quellbottichen.

Die Weiche bezweckt, dem Korne die zur Einleitung der Keimung erforderliche Wassermenge zuzuführen, demselben aber überdies einige den Geschmack des Bieres schädigenden Extraktivstoffe zu entziehen und die letzten Spuren von Spreu und Staub zu beseitigen. Die Weichdauer ist zwar von der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der Gerste, von der Temperatur und chemischen Zusammensetzung des Weichwassers, von der Qualität des zu erzeugenden Malzes und dem System der Mälzung abhängig, doch ist dieselbe nach Möglichkeit einzuschränken, weil der Gerste neben den schädlichen Extraktivstoffen auch noch lösliche Proteinkörper, Zucker, Dextrin und für den Keimungs- und Gärungs-Prozeß wichtige Aschenbestandteile entzogen werden. Überdies büßen überweichte Körner teilweise oder auch ganz ihre Keimfähigkeit ein, gehen leicht in Zersetzung über und sind von vornherein zur Schimmelbildung besonders disponiert.

Von der Société générale de Maltose[3]) in Brüssel ist neuer-

1) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 1421.
2) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 59.
3) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 290.

dings der Vorschlag gemacht, dem Weichwasser pro 100 Liter 8—12 g Flußsäure oder ein entsprechendes Quantum von Alkalifluoriden zuzusetzen. Die so gequellte, nach irgend einem System auf Malz verarbeitete Gerste soll ein Produkt geben, welches weit weniger freie Säure enthält als gewöhnliches Malz, frei ist von allen schädlichen Gärstoffen und sich vorzüglich für Brauereizwecke eignet.

Während früher die gequellte Gerste ausschließlich auf Malztennen zum Keimen gebracht und das nötige Wenden durchweg mit Hand ausgeführt wurde, hat man in neuerer Zeit Maschinen konstruiert, die beim Mälzen auf der Tenne das Wenden leicht und schnell ohne Verletzung der Keime und des Keimgutes ausführen und ohne Schwierigkeiten zu lenken sind. Das mit Hilfe der von Sandt & Sturm[1]) in Löbau konstruierten Maschine erzeugte Malz ist von tadelloser Beschaffenheit. — Die mit der angeführten, alten Methode der Tennenmälzerei verbundene, beschwerliche und teure Arbeit des Umschaufelns, die Abhängigkeit von der Zuverlässigkeit der Arbeiter und der Jahreszeit, sowie die Kostspieligkeit der erforderlichen, geräumigen Malzkeller haben zur sogenannten, pneumatischen Mälzerei geführt, und dieser Mälzungsmethode gehört im Großbetriebe entschieden die Zukunft. Von den drei bekannten Systemen haben das Galland'sche und Saladin'sche schon eine ziemliche Verbreitung erlangt; bei beiden Systemen saugt man einen mit Feuchtigkeit gesättigten und bis auf eine bestimmte Temperatur abgekühlten Luftstrom durch das Keimgut, um die Kohlensäure aus demselben zu entfernen und die Temperatur auf beliebiger Höhe zu erhalten. Das Wenden wird bei Galland durch Rotation der Trommeln, in welchen die Keimung verläuft, bewirkt. Saladin erreicht die Auflockerung durch mehrere, in den Keimkästen vertikal neben einander angeordnete Schrauben, welche in der Längsrichtung des Kastens vorwärts oder rückwärts laufen und sich dabei beständig um ihre Axe drehen.

Die Vorteile dieser Methoden der Mälzerei liegen in der verhältnismäßig geringfügigen Größe der erforderlichen Malztennen, $^1/_5$ des sonst notwendigen Tennenraums, in der vollständigen Unabhängigkeit von Außentemperaturen und in der tadellosen Qualität des erzeugten Produktes. Nach Delbrück[2]) setzen in neuerer Zeit die pneumatischen Mälzereien die Lüftung des Keimgutes periodisch aus und führen dasselbe etwas wärmer. Da aus Delbrücks einschlägigen Versuchen hervorzugehen scheint, daß beim Wachstum des Malzes keineswegs eine übertriebene Lüftung erforderlich ist, beim Absperren des Malzes von der Luft aber, besonders bei mittleren Temperaturen, eine starke Anstauung von Zucker in demselben herbeigeführt werden kann, so ist diese Abänderung des bisherigen Verfahrens berechtigt.

1) Wochenschr. f. Brauerei 1891, **8**, 404; 807.
2) Wochenschr. f. Brauerei 1891, **8**, 776.

Von den für Mälzereizwecke hergestellten Keimapparaten mag der Neubronner'sche[1]) Erwähnung finden, für den der Erfinder folgende Vorzüge in Anspruch nimmt:

Das Wenden des Keimgutes erfolgt mit wenig Kraft- und Zeit-Aufwand in zweckentsprechendster Weise, indem es von einer schiefen Ebene herab durch die Luft auf die nächste, untere, schiefe Ebene fällt und sich hier selbstthätig in gleichmäßig dicker Schicht locker lagert, wobei Verletzungen der Körner nicht vorkommen können.

Durch die Lagerung des Keimgutes auf den schiefen Ebenen kann die entwickelte Kohlensäure leicht aus demselben abfließen, während ein gleichzeitiger, durch die beim Wachstum entwickelte Wärme hervorgerufener, im Zickzackweg nach oben gerichteter Luftstrom für die nötige Kühlung sorgt. Der Apparat gestattet eine unübertroffene Raumausnutzung und erfordert zu seiner Herstellung einen geringeren Kapitalaufwand, als bei einer sonstigen, für gleich große Malzmengen bemessenen Einrichtung irgend eines anderen Systems notwendig ist. — Das fertige Grünmalz kommt entweder direkt von der Tenne auf die Darre, oder wird zuvor in einem Raume nahe der Darre ausgebreitet, um hier einen Teil der Feuchtigkeit zu verlieren, zu welken oder zu schwelchen. Die Vorteile des Schwelchens liegen in der Brennstoffersparnis und in der Sicherung des Betriebes. Abgeschwelchtes Malz giebt selbst auf mangelhaften Darrapparaten weniger leicht Glasmalz; bei guten Doppeldarren allerdings erfüllt die obere Horde den Zweck des Vertrocknens ebenso gut, bei vorsichtiger Arbeit sogar besser. Da die Art und Weise des Darrens nicht nur die Farbe, sondern auch den Charakter des aus dem Malze erzeugten Bieres bedingt, so ist auf die zweckentsprechende Behandlung des Grünmalzes auf der Darre die äußerste Sorgfalt zu verwenden. Helleren Malzsorten ist bei niedrigeren Temperaturen, starkem Luftzug und häufigem Wenden der größte Teil des Wassers zu entziehen; erst in nahezu wasserfreiem Zustande darf man dieselben unbeschadet ihrer Qualität ziemlich hohen Wärmegraden zwecks Bildung des nötigen Aromas aussetzen. Anders verfährt man bei Erzeugung eines stark aromatischen Darrmalzes, welches vorzugsweise zur Herstellung dunkler, vollmundiger Biere Verwendung findet. Hier ist nach Delbrück[2]) eine Temperatur von 30—50° R neben einem Feuchtigkeitsgehalte des Malzes von 20—30 % auf der oberen Darre notwendig, um die unter diesen Bedingungen verlaufende, beim Abdarren zur Aromabildung erforderliche Umwandlung von Stärke in Zucker herbeizuführen. In einem Vortrage über den Einfluss der Tennenarbeit auf die Erzeugung bestimmter Malzqualitäten[3]), bespricht derselbe den durch die Kei-

1) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 1041.
2) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 776.
3) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 804.

mung veranlaßten Zuckerbildungs- und Zuckerzerstörungs-Prozeß und die Möglichkeit, den letzteren ohne Nachteile für das Wachstum des Malzes durch gemäßigte Lüftung und Steigerung der Temperatur im Althaufen einzuschränken; er macht darauf aufmerksam, daß auf diese Weise hergestelltes Süßmalz, bei niedrigen Temperaturen und starker Lüftung auf der Darre, den größten Teil des mehr erzeugten Zuckers durch heftigere Atmung verliert, und daß diesem Zuckerverluste nur durch Trocknen des Malzes in einer Vakuumdarre vorgebeugt werden kann. Durch nachfolgende Röstung würde man vielleicht ein in jeder Hinsicht gutes Malz erzielen. Nach Lintner[1]) ist es vorzugsweise die Isomaltose, welche, beim Darren eines verhältnismäßig wasserreichen Malzes bei den höheren Temperaturen der unteren Horde in größeren Mengen durch Einwirkung der Diastase auf die Stärke entstanden, das Röstaroma liefert. Lintner stellte größere Quantitäten dieses zuerst von Emil Fischer synthetisch erhaltenen Kohlehydrates in reinem Zustande dar. Beim Studium der Eigenschaften des neuen Körpers zeigte es sich, daß beim Trocknen desselben mit großer Vorsicht vorgegangen werden muß. Schon bei 65° C sintert die Isomaltose etwas zusammen, nimmt einen Stich ins Gelbe an und entwickelt ein schwaches, jedoch deutlich wahrnehmbares Röstaroma, bei 85° C tritt starke Sinterung und Bräunung, verbunden mit kräftigem Röstaroma ein, bei 120° C beginnt die erweichte Masse sich aufzublähen, wird aber beim Erkalten wieder spröde und leicht zerreiblich, bei 200° C entsteht unter starker Zersetzung eine klare Schmelze. Die Isomaltose besitzt einen intensiv süßen Geschmack, der auch den gelbbraunen Röstprodukten noch eigentümlich ist; die dunkelbraunen Röstprodukte dagegen schmecken bitter. Ihr optisches Drehungsvermögen ist fast gleich dem der Maltose; ihr Reduktionsvermögen beträgt etwa 84% derselben. Durch Diastase leicht und vollständig in Maltose überzuführen, fällt sie wahrscheinlich erst nach sehr allmählich erfolgter Umwandlung durch das Invertin der Hefe der Gärung anheim. Die Isomaltose ist ein wichtiger Bestandteil des Bieres. Wie sie aromabildend wirkt, so ist sie auch natürlich von Einfluß auf die Farbe der Würze, deren Nachdunkeln bei anhaltendem Kochen hauptsächlich ihrer fortschreitenden Karamelisierung zuzuschreiben sein dürfte. Süß schmeckend, von dextrinähnlichem Charakter, verleiht sie, in Mengen von annähernd 25—30% im Bierextrakte anwesend, dem Biere Eigenschaften, welche besonders am bayrischen Biere geschätzt sind: eine gewisse Süße und Vollmundigkeit. Da die Bildung von Isomaltose besonders reichlich bei 65—70° C stattfindet und zwar bei nicht zu großem Überschuß an Diastase, so ist das Dekoktionsverfahren zur Herstellung dunkler, vollmundiger Biere sehr geeignet. Höchst wahrscheinlich spielt die

3) Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1892, **15**, 7.

neue Zuckerart auch noch bei der Nachgärung der Biere eine nicht unwesentliche Rolle. Lintner macht ferner darauf aufmerksam, daß er bei der Herstellung der Isomaltose außer der durch Gärung beseitigten Maltose unter den Stärkeumwandlungsprodukten nur zwei Körper auffand: die Isomaltose und ein Dextrin von $[\alpha]_D = 200$. Die sämtlichen Fraktionen von verschiedenstem Drehungsvermögen ließen sich immer zerlegen in jene beiden Körper. Die Frage, ob die Amyloïne (Maltodextrine) von Brown und Morris einheitliche Körper sind oder Gemenge von Isomaltose mit Dextrin, wird der Verfasser durch neue, eingehende Untersuchungen entscheiden.

Durch die Operation des Darrens bezweckt man nicht allein die Bildung des eben besprochenen Röstaromas, sondern auch, neben Herbeiführung größerer Haltbarkeit des Malzes, die Erleichterung einer zweckentsprechenden Zerkleinerung und damit der vollständigeren Gewinnung des Extraktes, sowie die Beseitigung der Malzkeime, welche dem Biere einen rauhen Geschmack erteilen würden. Man hat für diesen Zweck Darren konstruiert, die mit Unterbrechung arbeiten und auch solche, welche einen kontinuierlichen Betrieb gestatten; doch können die verschiedenen Systeme hier nicht besprochen werden.

Im Bayrischen Brauerjournal beschreibt Prior[1]) die Herstellung karamelisierten Malzes durch 2stündiges Erhitzen wasserhaltigen Grünmalzes oder auch vorher durchfeuchteten, diastasereichen Darrmalzes im Wasserbade auf 70° C = 56° R mit nachfolgendem Dämpfen bei einem Überdruck von 1—1½ Atmosphären. Das resultierende, kamarelisierte Malz besitzt eine gelbliche Hülle und braune Bruchfläche, schmeckt angenehm aromatisch süß, nicht bitter und brenzlich und zeigt in seinem Äußeren dieselben Eigenschaften mit den im Handel vorkommenden Produkten. Prior glaubt, daß dieses Verfahren für die Malzfabrikanten von Wichtigkeit werden kann, da sowohl die Erhitzung des Grünmalzes oder angefeuchteten Darrmalzes auf 60—70° C, als auch dessen Karamelisierung mittels Dampf durchführbar ist, und mit dieser Herstellungsweise ein gleichmäßiger Ausfall des Produkts gesichert sein dürfte.

Die Wertschätzung des Malzes erfolgt nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Die Prüfung der physikalischen Eigenschaften[2]) erstreckt sich auf Feststellung der Qualität der zum Mälzen verwendeten Gerste, welche selbst nach dem Darrprozeß sich an der Größe der Malzkörner etc. sehr wohl beurteilen läßt, auf die Kontrolle der Tennenarbeit, für welche Länge und Form der Wurzel- und Blatt-Keime, sowie die Anwesenheit von Spuren von Schimmelpilzen den nötigen

1) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 1451.
2) Bělohoubek, Prag, Physikalische Untersuchung des Darrmalzes.

Anhalt liefern und auf die Beurteilung der Behandlung auf der Darre nach der Farbe, nach Bruch, nach Geruch und Geschmack, nach Form des Korns und Beschaffenheit der Spelzen. Ein sicheres Kriterium der angewandten Darrtemperaturen und der Bearbeitungsweise auf den Horden bietet ferner die mehr oder weniger dunkle, gleichmäßige Farbe der Malzkeime.

Für die chemische Prüfung ist von Aubry[1]) auf der zehnten Jahresversammlung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie die Wasserbestimmung, die Bestimmung der Extraktausbeute nach der Proportionalitätsmethode mit Benutzung der Balling'schen Tabelle, die kolorimetrische Bestimmung der Farbe der Würze mit $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung und die Bestimmung der Maltose auf gewichtsanalytischem Wege nach Soxhlet in Vorschlag gebracht.

Eine Modifikation der von Heron empfohlenen Malzanalyse mittels des Polarimeters beschreibt Lintner[2 u. 3]) und bezeichnet dieselbe, obwohl in mancher Beziehung noch des weiteren Ausbaues bedürftig, als einen entschiedenen Fortschritt, weil sie einen tieferen Einblick in die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Malzes in bezug auf den Stärkeumwandlungsprozeß gestattet.

Die eigentliche Fabrikation des Bieres umfaßt die Herstellung der Würze nach dem Dekoktions- oder Infusions-Verfahren, deren Vorbereitung zur Gärung, die Hauptgärung und die Nachgärung.

Vor der Würzebereitung nach einem der beiden genannten Verfahren erfolgt zunächst das Brechen oder gröbliche Zerkleinern des sorgfältig entkeimten und geputzten Darrmalzes. Beide Verfahren, von denen das erstere in den weitaus meisten Brauereien Deutschlands, Österreichs und Frankreichs , das zweite in England, Holland, Belgien und Amerika gebräuchlich ist, weisen wesentliche Unterschiede in der Bereitung der Maischen auf. Während nach dem Dekoktionsverfahren nach und nach verschiedene Anteile der bei 24—30° R. hergestellten Maische langsam aufgekocht werden, um die in denselben enthaltene Diastase zu töten und unaufgeschlossene Stärke zu verflüssigen und schließlich durch Mischung der gekochten und ungekochten Anteile die Temperatur der Gesamtmaische auf 57—60° R. zu erhöhen, wird bei der Infusionsmethode das ziemlich fein geschrotene Malz sofort bei ca. 60—62° R. eingemaischt, und gelangt die Würze erst nach ca. 2stündiger Verzuckerung zur weiteren Verarbeitung in den Läuterbottich. Die Dekoktionswürzen enthalten daher infolge ihrer Bereitungsweise mehr Maltodextrine (Isomaltose) und Dextrine, weisen aus diesem Grunde einen geringeren Vergärungsgrad nach der Hauptgärung auf und liefern vollmundige Biere, die

1) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 985.
2) Zeitschr. f. das ges. Brauwesen 1890, S. 575.
3) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 519.

Infusionswürzen bei ihrem verhältnismäßig hohem Gehalt an Maltose geben meistens ein alkoholreicheres Produkt. Gemeinsam haben beide Verfahren das längere Kochen der geklärten Würzen unter Zusatz von Hopfen, durch welches man eine vollständige Ausscheidung der koagulierbaren Eiweißkörper und die Extraktion des Hopfens bewirkt, dessen Gehalt an Gerbsäure die Fällung der Eiweißkörper unterstützt und dessen übrige Bestandteile den späteren Verlauf der Alkoholgärung verzögern, die Unterdrückung von Nebengärungen herbeiführen und dem fertigen Biere den angenehm bitteren, aromatischen Geschmack und größere Haltbarkeit verleihen. Mit der allgemein üblichen Art des Hopfengebens sind immer Verluste an flüchtigen, aromatischen Bestandteilen, sowie mangelhafte Ausnutzung des zuletzt gegebenen Hopfenanteils verknüpft. Diese Verluste, die in teuren Hopfenjahren recht empfindlich werden können, haben zur Herstellung von Hopfenextrakten geführt, mittels derer man dem Biere leicht das gewünschte Aroma noch nach dem Blankkochen der Würze erteilen kann. Einige Neuerungen auf diesem Gebiete mögen hier Erwähnung finden:

Das Verfahren von Schweißinger,[1]) Pat. 54812, beruht auf der gesonderten Extraktion der Hopfenhüllen mit Wasser, des Hopfenmehls mit Äther oder Äther-Alkohol, der nahezu vollständigen Entfernung der Lösungsmittel aus den klaren Auszügen und der innigen Mischung der in der Wärme flüssigen Rückstände. Das Extrakt wird in luftdicht verschließbaren Gefäßen unter einer Schicht von Kohlensäure aufbewahrt.

Fölsing,[2]) Pat. 59525, stellt durch Extraktion des Hopfens mit auf 60 ° C. erwärmtem Wasser unter Zusatz von Tragantgummi in Diffuseuren bei erhöhtem Druck ein Extrakt her, welches im Vakuum konzentriert wird.

Beim Kempe'schen[3]) Verfahren des Hopfenkochens verwendet man etwa $^5/_8$ der Gesamtgabe an Hopfen zum Blankkochen der Würzen, extrahiert $^3/_8$ in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Extraktionsgefäß vermittelst Wasser von 120 ° C. und mischt das erhaltene Extrakt mit der bereits fertig gekochten Würze.

Die so vorbereiteten Würzen passieren den Hopfenseiher und werden auf die Kühlschiffe geschafft, um sich während der erfolgenden Kühlung mit Luft zu sättigen und das Geläger abzusetzen. Bei ungünstiger Lage dieser Apparate und der immerhin ziemlich langen Kühldauer finden hier die Würzen Gelegenheit, Fermente aus der Luft aufzunehmen, welche äußerst störende und nachteilige Nebengärungen hervorrufen. Man hat sich daher bemüht, die Gefahren der

1) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 11.
2) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 1473.
3) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 198.

Infektion auf den Kühlschiffen zu verringern, auch wohl die letzteren durch Konstruktion geeigneter Apparate ganz entbehrlich zu machen. Zu den Einrichtungen dieser Art gehören:

Der Hanford-Stanford-Zerstäubungsapparat,[1 u. 2]) welcher die Würzen in Form eines Sprühregens auf die Kühlschiffe schafft nnd dadurch nicht nur deren größere Konzentration, deren vollständige Sättigung mit der durch die aufsteigenden, heißen Wasserdämpfe sterilisierten Luft und deren schnellere Kühlung, sondern auch eine gleichmäßigere Vergärung und Klärung und kräftigere Hefenentwicklung herbeiführt.

Griffiths,[3]) Brooklyn, sucht die Ausscheidung gerinnbarer Körperchen schon bei sehr hohen Temperaturen im Hopfenausschlagbottich zu erzielen. Gleichzeitig erfolgt eine zweckmäßige Lüftung und die Entfernung aller suspendierten Teilchen vermittelst Filtration durch die Hopfenschicht. Die filtrierte Würze fließt dann ununterbrochen über den Kühler in den Gärbottich.

Langen und Hundhausen[4]) wollen die Lüftung durch Zufuhr gepreßter, sterilisierter Luft in die in Bewegung befindliche Würze bewirken und zwar während ihres Laufes von einem geschlossenen Würzefiltrier- oder Geläger-Gefäß durch einen Kühlapparat in den Gärbottich.

Bei der Untersuchung der Würzen beschränkte man sich bisher auf die Bestimmung des Extraktgehaltes, entweder durch Eindampfen derselben und Trocknen des Rückstandes oder durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes unter weiterer Benutzung der Tabellen von Balling, Schultze, Schultze-Ostermann, Riiber und Elion und auf die Feststellung des Reduktionsvermögens der ursprünglichen und invertierten Würzen. Die Menge des reduzierten Kupfers diente zur Berechnung der Maltose und des Dextrins. Beide Methoden, sowohl die der Extraktbestimmung unter Verwendung von Tabellen, als auch die Kupferreduktion geben ungenaue Resultate, wie Bau[5]) ausführlich begründet, und gewährt die letztere keinen Einblick in die Zusammensetzung der Würzen in bezug auf die in denselben vorkommenden Zuckerarten. Versuche, die verschiedenen, vergärbaren Kohlehydrate durch Verwendung entsprechender Hefenrassen gesondert zu bestimmen, führten zu dem Resultat, daß die Monosaccharate mit Saccharomyces apiculatus annähernd vergoren werden, die gesamte, vergärbare Substanz mit Reinzucht von S. cerevisiae festgestellt werden kann und die Bestimmung der Maltose mittels Monilia candida wenigstens vorläufig als unsicher bezeichnet werden muß.

---

1) Amerikanischer Bierbrauer 1891, **2**.
2) Wochenschr. f. Brauerei 1891, **8**, 321.
3) Wochenschr. f. Brauerei 1891, **8**, 673.
4) Wochenschr. f. Brauerei 1891, **8**, 779.
5) Wochenschr. f. Brauerei 1891, **8**, 1—11.

Einen gleichfalls die Bestimmung von Maltose und Maltodextrinen durch Gärung bezweckenden Vorschlag macht Irmisch 1), nachdem er gründlich die Eigenschaften und das Verhalten zweier Hefenrassen, der Hefe Saaz und der Hefe Frohberg 2), studiert und ausführlich beschrieben. Die erstere, eine konstant um ca. 9°/₀ niedrigere Vergärungsgrade als Hefe Frohberg liefernde Rasse, soll zur Feststellung des Maltosegehaltes, Hefe Frohberg dagegen zur Vergärung von Maltose und Amiloïnen I verwendet werden.

Die in die Gärbottiche übergeführten, gekühlten und gelüfteten Würzen werden, je nachdem es sich um die Fabrikation von unter- oder obergärigen Bieren handelt, mit den entsprechenden Hefensorten bei zweckmäßigen Temperaturen zunächst in offenen Bottichen der Hauptgärung, später in Fässern der Nachgärung unterworfen. Beide Gärungsformen unterscheiden sich durch das Verhalten der Hefe während des Verlaufes der Gärung. Bei der Untergärung, nach welcher fast alle modernen, haltbaren Biere erzeugt werden, wählt man eine niedrige Stelltemperatur (4—6° R.), welche auch bei der Hauptgärung nur sehr wenig steigen darf, und erzielt damit jene Verzögerung des Gärungsprozesses, sowohl bei der Haupt- als auch bei der Nachgärung, welche auf Geschmack und Haltbarkeit des erzeugten Getränkes von allergrößtem Einflusse ist. Die Hauptgärung, nach deren Beendigung sich die Hefe fest am Boden des Gärbottichs absetzt, nimmt 14 Tage bis drei Wochen, event. längere Zeit, die Nachgärung und Klärung dagegen oft Monate in Anspruch. Die Obergärung findet bei Herstellung vieler Lokalbiere, Weißbiere, Gose etc., der englischen und belgischen Biere Anwendung; sie verläuft bei ungleich höheren Temperaturen (8—16° R.) in verhältnismäßig kurzer Zeit und liefert mit wenigen Ausnahmen (hierher gehören Porter und Ale) durchweg ein Produkt, welches bald zum Ausschank kommen muss. Die Hefe sammelt sich während der 48—60 Stunden betragenden Gärdauer an der Oberfläche des Bieres und fließt auch bei der Nachgärung in Fässern aus den Spundlöchern ab.

Selbstverständlich spielt bei der Gärung die Wahl der Hefe eine Hauptrolle, weil von der Güte derselben deren regelmäßiger Verlauf, der Vergärungsgrad und die Klärung des Bieres und damit Geschmack und Haltbarkeit abhängen. Seit einigen Jahren hat sich die Reinzuchthefe nach Hansen trotz anfänglicher Mißerfolge in der Praxis viele Freunde erworben. Die Vermehrung der Reinzuchthefe bewerkstelligt man in der Weise, daß man mit einem Liter derselben zunächst zwei Hektoliter Würze bei 8—10° R. vollständig vergären läßt, die leichteren Hefensorten durch Entfernung der Würze

1) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 1247.
2) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, No. 39—43. 45. 46.

von der abgesetzten, schweren Hefe trennt, mit der letzteren zehn weitere Hektoliter in gleicher Weise behandelt und die aus diesen gewonnene Samenhefe zum Anstellen eines Gebräues von 40—50 Hektolitern verwendet.

In einer größeren Abhandlung bespricht Kukla[1 u. 2]) die Einführung der Reinzuchthefe in Böhmen. Da die sonst für Reinzucht bewährten Rassen für böhmische Verhältnisse sich nicht eigneten, so isolierte er aus den heimischen Zeugen den Typus II der Karlsberger Hefe. Unter den Abarten derselben eignet die eine sich besonders für Lagerbier, die andere für gewöhnliche Biere. Die Lagerbierhefen arbeiten langsam, vergären stärker, das mit ihnen erzeugte Bier klärt sich schwer; die Hefen für gewöhnliches Bier arbeiten schnell, vergären schwächer und setzen sich rasch ab. Kukla hat auf Grund mikroskopischer Beobachtungen eine Methode der Vermehrung der Reinzuchthefe ausgearbeitet, welche bezweckt, durch rechtzeitiges Nachfüllen von Würze zur Nährlösung den Nachwuchs der gesunden Hefe immer im Sprossen zu erhalten, nicht zur Vacuolenbildung kommen zu lassen, um so die Bildung leichter Hefe einzuschränken.

Hansen[3 u. 4]) kommt bei Untersuchungen über die Möglichkeit der Befreiung ober- und untergäriger Betriebshefen von Krankheitshefen durch Behandlung derselben mit Zuckerlösung und Weinsäure zu dem Resultat, daß eine Reinigung nach dieser Methode nicht rathsam ist. Nicht die Krankheitshefen, sondern die gesunden Hefen werden unterdrückt. Diese Thatsache kann analytisch zum Nachweis minimaler Spuren von Krankheitshefen verwertet werden.

Effront[5]) will auf Grund günstig ausgefallener Versuche Anstellhefe durch Zusatz von 0.002 — 0.003$^0/_0$ Fluorid konservieren oder durch methodisches Waschen mit fluorhaltigem Wasser die darin enthaltenen Sporen töten, sowie die auftretenden, fremden Hefen entfernen, um ein Degenerieren der ursprünglichen Rasse zu verhüten. Die Widerstandsfähigkeit verschiedener Hefenrassen und Fermente gegen Fluorverbindungen wird der Verfasser prüfen und demnächst darüber berichten.

Über die Empfindlichkeit feuchter Hefen gegen höhere Temperaturen hat Kaiser[6 u. 7]) Versuche durchgeführt, welche zeigen, daß die in vegetativem Zustande befindlichen Hefen sämmtlicher, münchener, untergähriger Biere durch Erwärmen auf 55^0 C. getötet werden; ebenso Saccharomyces pastorianus. Bei sporenhaltigen Hefen

1) Berichte der Versuchsanstalt in Böhmen.
2) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, No. 42—44.
3) Compt. rend. 1891, I.
4) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 1447.
5) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 1371.
6) Inauguraldissertation, Greifswald.
7) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 200.

liegt diese Grenze 5—10° C. höher. Beim Pasteurisieren der Biere können diese Beobachtungen von Wichtigkeit werden.

Die bisher gültigen Methoden der Untersuchung und Beurteilung des Bieres sind auf der Augsburger Versammlung der bayrischen Vertreter der angewandten Chemie [1]) in folgenden Punkten ergänzt:

I. Die Bestimmung des spez. Gewichts ist bei 17.5° C. vorzunehmen.
II. Bei der Bestimmung des Extrakts ist die Balling'sche Tabelle anzuführen.
III. Die Stickstoffbestimmung ist nach Kjeldahl vorzunehmen.
IV. Der wirkliche Vergärungsgrad eines Bieres soll bei sonst normaler Beschaffenheit desselben nicht unter 44% betragen.

1) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 8, 984.

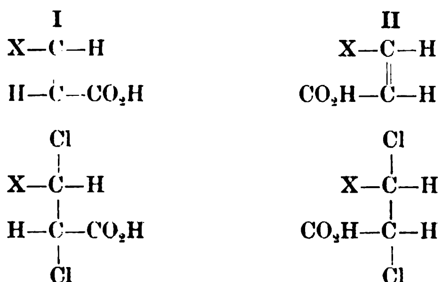
Technologie der Fette.

Von

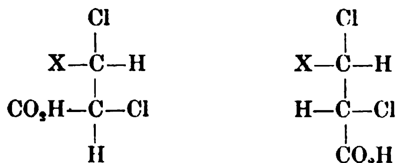
R. Benedikt.

Fettsäuren. Die Beziehungen zwischen den Gliedern der Ölsäure- und Elaïdinsäurereihe sind durch A. Holt[1]) auf Grund der von Wislicenus aufgestellten Raumformeln experimentell ermittelt worden.

Sind die Formeln zweier beliebiger Glieder dieser Reihen und ihrer Halogenadditionsprodukte, z. B. der Chlorprodukte:

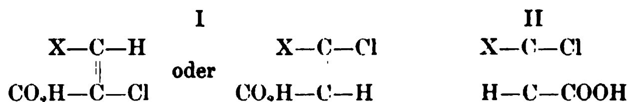


und gehen die letzteren für die Halogenwasserabspaltung in die bevorzugteren Stellungen



1) Ber. d. chem. Ges. 1891, **24**, 4120.

über, so müssen die daraus dargestellten Monosubstitutionsprodukte der ungesättigten Säuren folgende Formeln haben:



Ersetzt man das Halogenatom durch Wasserstoff, so erhält man:



Somit muß man von einem Gliede der Ölsäurereihe auf diesem Wege zu einem Gliede der Elaïdinsäurereihe gelangen können und umgekehrt. Holt hat nachgewiesen, daß dies in der That der Fall ist.

Zunächst konstatierte er, daß Erukasäure und Brassidinsäure weder durch Natriumamalgam, noch durch Natrium und Alkohol oder beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° verändert werden.

Die Halogenadditionsprodukte $C_{22}H_{42}R_2O_2$ zeigen folgendes Verhalten:

Natriumalgam reduziert sie zu den ungesättigten Säuren, Erukasäuredichlorid und -dibromid geben Erukasäure, die Brassidinsäurederivate Brassidinsäure.

Alkoholisches Kali verwandelt Erukasäuredibromid bei 100° in Monobrombrassidinsäure, bei 190° in Behenolsäure, Erukasäuredichlorid bei 120° in Monochlorbrassidinsäure, bei 170° in Behenolsäure.

Brassidinsäuredibromid liefert mit alkoholischem Kali bei 100° Monobromerukasäure, Brassidinsäuredichlorid bei 130° Monochlorerukasäure.

Da sich in den erhaltenen monosubstituierten Säuren das Halogen durch Behandlung mit Natrium und Alkohol leicht durch Wasserstoff ersetzen läßt, so gelangt man auf diesem Wege in der That von der Erukasäure zur Brassidinsäure und umgekehrt.

Türkischrotöl. Juillard[1]), Scheurer-Kestner[2]) und Wilson[3]) haben das aus Ricinusöl erhältliche Türkischrotöl, welches sich in der Rotfärberei wie im Kattundruck immer mehr einbürgert, neuerlich untersucht. Dieses Produkt besteht, bevor es partiell mit Ammoniak abgesättigt ist, bekanntlich aus einem in

1) Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève **24**, 134 und **25**, 275.
2) Bull. Soc. Ind. Mulh. 1890. Nov.
3) J. of the Soc. of Chem. Ind. 1891, 26.

Wasser löslichen und einem darin unlöslichen Teil. Der lösliche Teil wurde auf Grund der Angaben von Müller-Jakobs und Ssabenejew so lange für eine echte Sulfosäure gehalten, bis Benedikt und Ulzer[1]) nachwiesen, daß demselben die Konstitution einer Ätherschwefelsäure, der Ricinolschwefelsäure $C_{18}H_{33}O_2.OSO_3H$, zukomme, während sie den unlöslichen Teil für eine Mischung von freien Fettsäuren mit etwas unverseiftem Öl ansprachen.

Juillard bestreitet zwar nicht, daß das Türkischrotöl eine Mischung von Ätherschwefelsäuren mit Fettsäuren sei, giebt ihm aber eine weit kompliziertere Zusammensetzung, indem er es definiert als „die Schwefelsäureester der Ricinusölsäure, mehrerer Polyricinusölsäuren und des Triricinoleïns, gemischt mit deren Zersetzungsprodukten, unter welchen die Ricinusölsäure prädominiert“.

Nach Juillard wird das Glycerin bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinusöl nicht vollständig abgespalten, sondern bleibt etwa zur Hälfte im Öl zurück und beeinflußt die Eigenschaften, namentlich die Löslichkeit und Emulsionsfähigkeit des fertigen Produktes wesentlich. Dagegen hält Scheurer-Kestner das aus Ricinusölsäure dargestellte Produkt für vollkommen identisch mit dem gewöhnlichen Türkischrotöl.

Türkischrotöl zersetzt sich nach Juillard in verschiedener Weise, je nachdem man es mit Alkalien oder mit Säuren oder Wasser kocht.

Durch Kochen mit Alkalien und darauf folgendes Ansäuren erhält man zwei Schichten, von welchen die obere Ricinusölsäure ist. Die untere scheidet bei Zusatz von saurem Salzwasser Ricinolschwefelsäure aus. Diese wird bald fest, kann mit kaltem Äther gewaschen werden und bildet dann mikroskopische Nadeln, welche sich in Kontakt mit Äther bald in Schwefelsäure und eine in Äther unlösliche Säure zersetzen.

Zersetzt man hingegen durch Kochen mit Wasser oder Säuren, so scheidet sich das gesamte Fett in Form einer öligen Schicht von weit höherem Molekulargewicht als dem der Ricinusölsäure ab, indem dasselbe zu 389 — 581 statt 302 gefunden wurde. Diese ölige Schicht ist in siedendem Alkohol löslich, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder ab und läßt sich dann in drei Anteile scheiden:

1. Pentaricinsäure. Dieselbe macht 60% der Mischung aus. Sie ist unlöslich in kaltem Alkohol, hat Ölkonsistenz und geht beim Kochen mit alkoholischer Lauge ebenso wie die andern Polyricinsäuren in Ricinusölsäure über. Das nach der kryoskopischen Methode mit Phenol bestimmte Molekulargewicht wurde zu 1392 anstatt 1418 gefunden.

1) Monatshefte f. Chemie 1887, 208.

2. Triricinsäure



$$HO.C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}.COOH$$

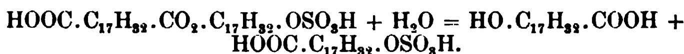
ist in viel kaltem Alkohol löslich.

3. Diricinsäure ($HO.C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}—COOH$) ist in allen Verhältnissen in kaltem Alkohol löslich, kann aber durch geringen Wasserzusatz daraus gefällt werden. Sie giebt ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Natronsalz.

Läßt man Schwefelsäure statt auf Ricinusöl auf Ricinusölsäure einwirken, so bildet sich ein Gemenge von Mono-, Di- und Triricinsäure und ihren Schwefelsäureestern. Das erhaltene Öl erleidet bei der Verseifung folgende Umwandlungen:

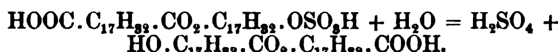
Die nicht an Schwefelsäure gebundenen Polysäuren kondensieren sich beim Kochen mit verdünnten Säuren zu Polysäuren von höherem Molekulargewicht.

Die Schwefelsäureester der Polysäuren werden beim Kochen mit Alkalien in Ricinusölsäuren und Ricinolschwefelsäure zerlegt, z. B.:



$$HOOC.C_{17}H_{32}.CO_2.C_{17}H_{32}.OSO_3H + H_2O = HO.C_{17}H_{32}.COOH + HOOC.C_{17}H_{32}.OSO_3H.$$

Mit kochenden verdünnten Säuren zerfallen sie in Schwefelsäure und Polyricinsäuren:



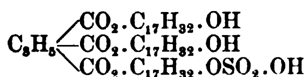
$$HOOC.C_{17}H_{32}.CO_2.C_{17}H_{32}.OSO_3H + H_2O = H_2SO_4 + HO.C_{17}H_{32}.CO_2.C_{17}H_{32}.COOH.$$

Mit Wasser bei erhöhtem Druck liefern sie Schwefelsäure und Ricinusölsäure:



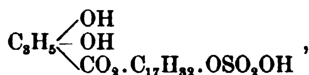
$$HOOC.C_{17}H_{32}.CO_2C_{17}H_{32}.OSO_3H + H_2O = H_2SO_4 + 2HO.C_{17}H_{32}.COOH.$$

Juillard glaubt auf Grund seiner Versuche annehmen zu dürfen, daß sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinusöl bei niedriger Temperatur zunächst Triricinoleïnschwefelsäure



$$C_3H_5\begin{cases}CO_2.C_{17}H_{32}.OH\\CO_2.C_{17}H_{32}.OH\\CO_2.C_{17}H_{32}.OSO_2.OH\end{cases}$$

bilde, welche durch eine Reihe von Verseifungen, bei welchen namentlich das Wasser mitspiele, zunächst Monoricinoleïnschwefelsäure



$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\CO_2.C_{17}H_{32}.OSO_2OH\end{cases},$$

Monoricinschwefelsäure $HOOC.C_{17}H_{32}.OSO_3H$ und Ricinusölsäure liefere. Die Bildung von Polysäuren finde später oder nebenher statt.

In bezug auf die Darstellung des Türkischrotöls empfehlen Scheurer-Kestner und Wilson das erste Waschen mit reinem Wasser, die folgenden Waschungen nicht mit Kochsalz-, sondern mit

Glaubersalzlösung vorzunehmen, indem die freiwerdende Salzsäure schädlich wirkt. In der That hat Juillard beobachtet, daß die durch Kondensation mit Salzsäure erhaltenen Polysäuren ein wenig Chlor enthalten, wahrscheinlich infolge der intermediären Bildung einer Monochlorölsäure $C_{17}H_{32}Cl . COOH$.

Scheurer-Kestner hält das saure, noch nicht mit Ammoniak teilweise abgesättigte Türkischrotöl nicht für eine wässerige Lösung der Fettsäuren in Fettschwefelsäuren und Wasser, sondern betrachtet es als ein wirkliches Hydrat mit 10 Mol. Wasser auf 1 Mol. Fett. Wäscht man nämlich Türkischrotöl noch so oft mit Salzlösung, so behält es stets seinen 16.4 Proz. betragenden Wassergehalt bei. Die Ansicht Juillard's, daß Äther das Türkischrotöl zersetze, teilt Scheurer-Kestner nicht. Die ätherische Lösung kann bei gelinder Wärme verdunstet werden, ohne daß sich Schwefelsäure abspaltet. Sie enthält die Ätherschwefelsäure im anhydrischen Zustande. Versetzt man mit Wasser, so entsteht eine Trübung, indem das Anhydrid zunächst ausfällt, bei weiterem Wasserzusatz löst es sich wieder auf, indem es in Hydrat übergeht.

Zur Trennung der beiden Bestandteile des Türkischrotöles löst Scheurer-Kestner in Äther, versetzt mit Wasser, bis keine Trübung mehr entsteht, läßt 18 bis 24 Stunden stehen, bis die wässerige Schicht klar ist, trennt die beiden Schichten und salzt die wässerige mit Glaubersalz aus. Auf 1 Tl. unlösliche Fettsäuren kommen 2 Tl. lösliche.

Das unlösliche Öl ist leichter als Wasser, stark sauer, in Alkalien unverändert löslich, verändert sich beim Kochen mit Wasser nicht und ist somit durchaus nicht so leicht verseifbar, wie Juillard glaubt. Bei 80^0 getrocknet färbt es sich, wird trübe und scheint sich zu zersetzen.

Das lösliche Öl ist schwerer als Wasser, darin klar löslich und enthält 8.5 Proz. Schwefelsäure (SO_3). Mit Glaubersalz gefällt enthält es 30—40$^0/_0$ Wasser, welche es bei 75^0 zum Teil verliert. Bei 80^0 trübt es sich, färbt sich und hält 5—6 Proz. Wasser zurück. Es konnte nicht im festen Zustande erhalten werden. Bei der Titration verbraucht es genau jene Menge Lauge, welche seinem Schwefelsäuregehalt entspricht.

Das dehydratisierte lösliche Öl wird bei Zusatz von wenig Wasser trübe und weiß, bei weiterem Zusatz klar und bei 2 Teilen Wasser auf 1 Teil Öl syrupös. Die Lösung fluoresziert nicht.

Das unlösliche Öl giebt dem Rosa die karminrote, das lösliche Öl die gelbliche Avvivage.

Dégras und Moëllon. Jene Anteile von Fett, welche bei der Sämischfärberei nicht von der Haut aufgenommen und nach Beendigung des Prozesses wieder entfernt werden, kommen als Dégras und Moëllon in den Handel. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sie

sich weit besser als andere Fette zum Einfetten des lohgaren Leders eignen.

Je nach der Art der Durchführung des Prozesses verbindet sich der in der Sämischgerberei verwendete Walfisch- oder Leberthran mehr oder weniger innig mit der Faser. Je länger man die Behandlung der Häute fortsetzt, je öfter man mit Thran walkt und lüftet, desto mehr Fett ist in die Häute eingedrungen, desto weiter ist die Oxydation des Fettes fortgeschritten. Nach dem französischen Verfahren kann der Überschuß des Fettes zum Teil noch durch Pressen entfernt werden und führt sodann den Namen Moëllon, während die nach dem deutschen Verfahren gegerbten Häute beim Pressen nichts abgeben und durch Abstreichen mit einem halbscharfen Messer von einem Teil des Überschusses befreit werden. Sodann wäscht man mit Sodalösung, fällt mit Schwefelsäure, vermischt die klumpige Ausscheidung mit dem durch Abschaben erhaltenen Anteil und erhält so den Weißgerberdégras.

Auch bei dem französischen Verfahren wird den Häuten mit Soda- oder Pottaschenlösung ein weiterer Anteil Fett entzogen und dem Moëllon zugemischt.

Die erste ausführliche Untersuchung über den Dégras hat Jean[1]) veröffentlicht. Er hat namentlich gezeigt, daß das Vermögen des Dégras, mit Wasser bleibende Emulsionen zu geben, von seinem Gehalt an einer „harzähnlichen Substanz" abhängig ist. Ferdinand Simand[2]) hat den Dégras einem neuen eingehenden Studium unterzogen und namentlich die Eigenschaften und die Darstellung der harzähnlichen Substanz, welche er „Dégrasbildner" nennt, untersucht.

Der Dégrasbildner bildet im rohen Zustande eine schwarzbraune, im gereinigten Zustande eine hellbraune Masse, er ist leicht löslich in Ammoniak und Alkalien und aus diesen Lösungen durch Säuren fällbar. In reinem Wasser nahezu unlöslich, wird er von heißem säurehaltigem Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge aufgenommen. Er ist löslich in Alkohol, Eisessig und Anilin, fast unlöslich in Äther und unlöslich in Petroläther und Benzol. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen. Guter Dégras enthält 12—17% Dégrasbildner, doch ist derselbe auch in fast allen Thransorten in größerer oder geringerer Menge enthalten. Alte Thrane enthalten mehr als junge, dunkle mehr als helle.

Zur Darstellung dieses Körpers, resp. zu seiner quantitativen Bestimmung im Dégras, werden 20—25 g Dégras in einem Erlenmeyerkölbchen mit 5—6 g festem Ätznatron, welches in beiläufig 10 ccm Wasser gelöst wurde, und 50—60 ccm Alkohol auf dem Wasserbade verseift, wobei man die Mündung des Kolbens so lange mit

1) Mon. Scient. **15**, 889.
2) Der Gerber. 1891, No. 388—391.

einem Trichter bedeckt hält, bis sich alles gelöst hat. Dann treibt man den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und säuert mit Salzsäure an. Man erwärmt, bis die Fettsäuren klar oben aufschwimmen und sich der Dégrasbildner in Klumpen geballt hat, läßt auskühlen und trennt das säurehaltige Wasser von den Fettsäuren und den Klumpen. Man kocht noch mehrere Male mit Wasser aus, vereinigt alle Auszüge, neutralisiert sie, um eine geringe Menge in Lösung gegangenen Dégras zu gewinnen, mit Ammoniak, dampft ein, löst den Rückstand in wenig Wasser, säuert mit Salzsäure schwach an, filtriert den Niederschlag ab, wäscht und trocknet ihn und bringt ihn zu der Hauptmasse des Dégrasbildners und den Fettsäuren in den Kolben zurück. Man entfernt die Säuren durch Extrahieren mit Petroläther, löst den Rückstand in Alkohol, filtriert, destilliert den Alkohol ab und wägt den Rückstand.

Simand schließt aus dem Umstande, daß sich der Dégrasbildner dem ursprünglichen, nicht verseiften Dégras durch Alkohol nicht vollständig entziehen läßt, daß derselbe sich darin nicht in freiem Zustande, sondern in Form einer fettähnlichen Verbindung vorfinde. Das Emulsionierungsvermögen und damit der Wert des Dégras hängt von der Menge des Dégrasbildners ab. Es ist bekannt, daß feuchte Lederstücke beim Einschmieren mit Fett nur dann eine gleichmäßige Farbe annehmen, wenn sie mit emulsioniertem Fett geschmiert werden, während nicht emulsioniertes Fett Fettflecken hervorruft.

Der Dégrasbildner wird von der Lederfaser in stärkerem Grade aufgenommen als die fetten Bestandteile des Thranes, er bewirkt eine Art Nachgerbung.

Simand hält den Dégrasbildner für stickstoffhaltig, was jedoch Fahrion[1]) bestreitet. Letzterer hält den Dégras für ein Gemisch von Oxyfettsäuren.

Seife und Glycerin. Die Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen bürgert sich immer mehr ein. Auch in diesem Jahre sind neue Apparate zum Eindampfen der neutralisierten Unterlauge und zur Entfernung des ausfallenden Kochsalzes konstruiert worden. Das Produkt wird endlich durch Destillation gereinigt. Größere Seifenfabriken ziehen es jedoch vor, die Fette so wie bei der Kerzenfabrikation mit Kalk oder Wasserdampf zu verseifen, und so zunächst die Fettsäuren und das Glycerin zu trennen, wodurch man einerseits reines Glycerin, andererseits die weit leichter als Fett verseifbaren Fettsäuren erhält. Duclos arbeitet z. B. nach dem engl. Patent vom 27. März 1890 in der Weise, daß er das Öl mit 10 Proz. Kalk, welcher zu einer sehr dünnen Milch emulsioniert ist, im offenen Kessel erhitzt, wobei man das Öl unter Rühren in den Kalk, oder den Kalk in das Öl eintragen kann. Die Seife wird

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 172.

nach 6 Stunden von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen und mit Säure zersetzt, die wässerige Schicht mit den Waschwässern vereinigt und konzentriert. Vorteilhafter dürfte die Anwendung von Autoclaven sein.

Wollfett. Die deutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei stellt geruchloses Wollfett dar, indem sie den Wollfettschlamm statt mit Schwefelsäure mit schwefliger Säure fällt. Dieselbe verhindert die Fäulnis und führt den aus den Schwefelalkalien stammenden Schwefelwasserstoff in unterschwefligsaure Salze und Schwefel über, während er sonst in das Fett übergeht und demselben einen unangenehmen Geruch verleiht (D.R.P. 55 056). Dieselbe will bisher unbekannte höhere Fettsäuren und aus Cholesterinen und höheren Fettalkoholen bestehendes Cholesterinwachs herstellen, indem sie das Wollfett mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit heißem Benzin ausschüttelt, welches die Seifen der höheren Fettsäuren und das Wachs aufnimmt, während die Seifen der niederen Fettsäuren in der alkoholischen Schicht verbleiben. Die beiden in Benzin gelösten Bestandteile werden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol und Benzin getrennt. Die Fettsäuren schmelzen bei 75—79°, sie geben ebenso wie das Cholesterinwachs für sich oder mit Talg, Paraffin, Walrat oder Wachs gemischt ein vorzügliches Kerzenmaterial (D.R.P. 55 110). Auch ein in Wasser lösliches Gummiharz kann aus dem Wollfett gewonnen werden (D.R.P. 52 978).

Krause fällt in Kali- oder Natronlage emulsioniertes Wollfett mit konzentrierter Alaunlösung, preßt den erhaltenen braunen Schlamm aus, wäscht ihn mit heißem Wasser und trocknet ihn. Dieses „Aluminiumlanolat" soll ein vorzügliches Verdickungsmittel für Mineralschmieröle sein. 1 Teil desselben liefert noch mit 14 Teilen dünnflüssigen schottischen Mineralöls von 0,855—0,860 spez. Gew. Schmieröle von der Viscosität des Baumöls (D.R.P. 55 950).

Technische Analyse: Von den zahlreichen Publikationen über die Analyse der Fette, Wachsarten, Seifen etc. seien nur solche beschrieben, welche von neuen Gesichtspunkten ausgehen.

Twitchell[1]) hat beobachtet, daß sich Harz- und Fettsäuren in alkoholischer Lösung gegen trockene Salzsäure verschieden verhalten, indem nur die letzteren ätherifiziert werden, das Harz aber unverändert bleibt. Nach Wilson[2]) führt man Twitchell's Verfahren am besten in folgender Weise aus:

2.5—3 ^{g} der getrockneten Probe werden in 25—30 ^{ccm} absolutem Alkohol gelöst, und ein Strom trockener Salzsäure durch die mit Wasser gekühlte Lösung geleitet. Sobald die Gasabsorption beendet ist, unterbricht man den Gasstrom, läßt eine halbe Stunde

1) Journ. anal. and appl. Chim. 1891, 5, 379.
2) Chem. News. 64, 204.

wohlverschlossen stehen, worauf man mit 100—125 ccm heißem Wasser versetzt, wieder abkühlt und im Scheidetrichter mit 75 ccm Äther durchschüttelt. Man zieht die wässerige Schicht ab, wäscht die Ätherschicht so oft mit Wasser, bis dasselbe Lackmuspapier nicht mehr rötet, bringt sie sodann in eine Flasche, wäscht mit 50 ccm Alkohol nach und titriert mit alkoholischer Kalilösung und Phenolphtalëin als Indikator. Je nach der Quantität des beigemischten Harzes wird die Titerflüssigkeit $^1/_5$ oder $^1/_2$ normal gewählt. Das Verbindungsgewicht des Harzes wird zu 347 in Rechnung gesetzt.

Die optische Untersuchung der Fette ist durch die Einführung des Oleorefraktometers von Amagat und Jean, welches sehr geringe Differenzen im Brechungsvermögen erkennen läßt, auf sichere Grundlagen gestellt worden. Die Methode ist namentlich für die Prüfung von Butterfett empfohlen worden, welches bei 45° eine Ablenkung von 30 Oleorefraktometer-Graden nach links zeigen soll, während Ochsenfett nur 17, Margarine 14—15° nach links ablenkt. Pflanzenfette sind noch leichter zu erkennen, weil sie nach rechts ablenken. Das Oleorefraktometer hat eine willkürliche Skala. Die Ablenkungen werden mit einem Normalöl verglichen (Schafpfotenöl). Ist die Brechung geringer, als die des Normalöls, so erhält man negative Grade, ist sie größer, positive. Wenn also Butterfett 30° zeigt, so besagt dies, daß sein Brechungsvermögen kleiner ist, als das des Schafpfotenöles. Eine Tabelle über die Vergleichung der Oleorefraktometergrade mit den Brechungscoeffizienten ist bisher nicht ausgearbeitet worden.

Infolge einer ganzen Reihe von Publikationen, welche die obigen Angaben nicht allgemein bestätigen, hat sich Ferdinand Jean[1]) veranlaßt gesehen, die Frage noch einmal eingehend zu studieren, und hat auf Grund seiner Versuche neue Regeln für die Beurteilung der Refraktometerangaben aufgestellt.

Butterfett zeigt im Mittel — 30 Refraktometergrade, alle anderen Öle und Fette mit Ausnahme von Cocosöl und Palmöl verringern die Ablenkung. Leinöl zeigt im Oleorefraktometer + 46°, Arachisöl 3—5°, Oleomargarin — 16 bis — 17°. Somit bringt eine Spur Öl eine viel größere Ablenkung hervor, als ein viel größerer Zusatz von Margarin. Geringere Zusätze von Pflanzenölen, welche mittels anderer Methoden nicht mehr nachzuweisen sind, sind mit dem Oleorefraktometer noch zu erkennen. 5% Erdnuß- oder Leinöl setzen die Ablenkung schon auf — 20° herab.

Nun geht aber, wie dies schon Kildan und Ch. Girard beobachtet haben, bei Fütterung mit Leinölkuchen ein Teil des Leinöls unverändert in das Butterfett über, wodurch die Refraktometeranzeigen solcher Butter sehr stark, und zwar nach den Angaben

1) Moniteur scientif. 1892, 91.

holländischer Chemiker weit mehr beeinflußt werden, als die chemischen Konstanten. Dadurch sieht sich Jean genötigt, seine Anforderungen an reines Butterfett in folgender Weise zu modifizieren:

1) Normale Butter zeigt — 29 bis — 31 Refraktometergrade.

2) Eine optisch anormale Butter muß hohe Verseifungs- und Reichert'sche Zahlen zeigen.

3) Verfälschte Butter mit kleiner Ablenkung hat niedere Verseifungs- und Reichert'sche Zahlen und einen hohen Gehalt an nicht flüchtigen Fettsäuren. Reine, durch Fütterung geölte Butter hat ein wenig höhere Zahlen als normale.

Ist die Oleorefraktometeranzeige größer als 31, oder liegt sie zwischen 25 und 29, so muß die Reichert'sche Zahl bestimmt werden.

Die Angaben des Oleorefraktometers haben nach Jean nur qualitativen Wert. Ellinger[1]) findet überdies das optische Verhalten des Butterfettes nicht so konstant wie Jean, und namentlich in sehr hohem Grade von der Laktationsperiode abhängig. Naturbutter variiere von — 23 bis — 35°, und wenn man die Herbstmonate ausschließt, ist die niederste Ablenkung immer noch — 27°.[2])

Die v. Hübl'sche Methode der Prüfung von Bienenwachs leidet an dem Übelstande, daß sich mit Ceresin gemischtes Wachs mit alkoholischer Kalilauge nur sehr schwer verseift. Dies hat Benedikt und Mangold[3]) veranlaßt, diese Methode, unter Beibehaltung ihres Prinzipes, in folgender Weise abzuändern.

Man bestimmt zunächst die Säurezahl nach v. Hübl's Angabe durch Titration von 7—10 g Wachs mit $^1/_2$-Normallauge. Statt der Verseifungszahl wird die „Gesamtsäurezahl" bestimmt. Zu diesem Zwecke löst man ca. 20 g Kalihydrat in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350—500 ccm Inhalt in 15 ccm Wasser, erhitzt zum beginnenden Sieden und fügt 20 g der geschmolzenen Probe unter Umrühren hinzu. Man erhitzt unter beständigem Umrühren noch 10 Minuten, läßt erkalten, verdünnt mit heißem Wasser, zersetzt die Seife mit verdünnter Salzsäure, und erhält auf diese Weise eine Mischung von freien Fettsäuren und Fettalkoholen, dessen Säurezahl nach dem Waschen, Trocknen und Filtrieren bestimmt wird. Diese „Gesamtsäurezahl" liegt bei echtem gelbem Bienenwachs zwischen 88 und 93, die „Verhältniszahl" wird statt wie bei v. Hübl aus der Ätherzahl und der Säurezahl, nunmehr aus der Differenz zwischen der Gesamtsäure- und Säurezahl und aus der Säurezahl gebildet.

Einen großen Fortschritt hat die Wachsanalyse durch A. und P. Buisine[4]) gemacht, welche eine Methode gefunden haben,

1) Journ. prakt. Chem. **44**, 157.

2) Über die Untersuchung des Butterfettes und die Schwankungen seiner Beschaffenheit siehe auch den Bericht über Agrikulturchemie.

3) Chemiker-Zeitung 1891, 15.

4) Monit. scient. 1890, 1127.

die dem Wachs zugesetzten Kohlenwasserstoffe direkt zu bestimmen. Ihr Verfahren beruht auf der bekannten Thatsache, daß sich Fettalkohole beim Erhitzen mit Kalikalk unter Entwicklung von Wasserstoff in die entsprechenden Säuren verwandeln. Erhitzt man verseiftes Wachs mit Kalikalk, so erhält man ein lediglich aus den Seifen der ursprünglich im Wachs enthaltenen und den aus den Alkoholen neu gebildeten Fettsäuren mit den unveränderten Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch, aus welchem man die letzteren mit Benzin ausziehen kann.

Zur Ausführung der Probe schmilzt man 2 bis 10 g der Probe zunächst in einem kleinen Porzellantiegel und fügt das gleiche Gewicht fein gepulverten Ätzkalis hinzu. Man rührt um und erhält beim Erkalten eine harte Masse, welche man pulverisiert und mit 3 Tln. Kalikalk (auf 1 Tl. Wachs) innig mischt. Das Gemisch wird in einen kleinen birnförmigen Kolben eingefüllt und dieser in den Deckel eines mit Quecksilber gefüllten eisernen Kessels eingesetzt. Der Deckel enthält noch zwei Öffnungen. In die eine wird ein Thermometer eingesetzt, die andere trägt ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe. Man erhitzt durch 3 Stunden auf 250°, zerschlägt den Kolben, pulvert den Inhalt und bestimmt den Gehalt an Kohlenwasserstoffen durch Extraktion mit Petroleumäther in gewöhnlicher Weise. Unverfälschtes gelbes Bienenwachs enthält 12 bis 14,5% Kohlenwasserstoffe, ein Zusatz von einigen Prozenten Ceresin wird schon mit Sicherheit zu erkennen sein.

Teer- und Farbenchemie.

Von

Richard Meyer.

Die großen und zahlreichen Verdienste, welche sich die deutsche chemische Gesellschaft um die Entwickelung unserer Wissenschaft erworben hat, sind in neuester Zeit durch eine treffliche Einrichtung vermehrt worden: auf Veranlassung und im Schoße der Gesellschaft werden von Zeit zu Zeit über große Arbeitsgebiete von berufenen Fachmännern zusammenfassende Vorträge gehalten, welche auch dem Fernerstehenden ein Bild über die neuere Entwickelung des betreffenden Faches zu geben bestimmt sind. Als vierter in der Reihe trat am 22. Juni 1891 Heinrich Caro, der langjährige technische Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. vor die Schranken der Gesellschaft, um über die Entwickelung desjenigen technischen Gebietes zu berichten, an dessen Ausbau er selbst während eines Menschenalters in so überaus erfolgreicher Weise mit gearbeitet hat[1]). Der Vortragende führte seine Zuhörer in eine ideale „deutsche Teerproduktenfabrik". Von dem Wasserturme der ausgedehnten Anlage wurde zunächst ein orientierender Blick in das Gewirre von Dächern, Schornsteinen, Gerüsten und zum Teil freistehenden Eisen- oder Thonapparaten gethan. Da sah man im Centrum die mächtigen Anlagen, in welchen aus dem, meist von England bezogenen Gasteer oder aus den ersten Destillaten desselben, die Ausgangsmaterialien der Farbenindustrie — die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, ferner Naphtalin, Anthracen und Phenol zum Teil im Zustande chemischer Reinheit — neben Pech und anderen Abfallprodukten gewonnen werden. An diese schlossen sich dann die einzelnen Abteilungen, in denen die Zwischenprodukte,

---

1) Der Vortrag ist bisher leider noch nicht gedruckt erschienen.

Anilin und seine Homologen, die Naphtylamine und Naphtole, das Anthrachinon, sowie deren Sulfosäuren und andere Derivate bereitet werden. Ferner die weitverzweigten Anlagen der eigentlichen Farbstofffabrikation; unter ihnen fielen besonders durch ihre mächtige Ausdehnung in die Augen: die Stätten, in denen die Derivate des Triphenylmethans bereitet werden; ferner die Alizarinfabrik und die weiten Räume für die Herstellung der Azofarbstoffe. — Endlich bemerkte man in größerer Ferne die noch neuen Anlagen des jungen und hoffnungsvollen Zweiges der deutschen Teerproduktenindustrie: die Fabrik synthetischer Heilmittel.

Bot schon der erste Ausblick ein fast verwirrendes Bild von der Ausdehnung und Mannigfaltigkeit der modernen Teerindustrie, so wurde dieser Eindruck im Verlaufe des nun folgenden Rundganges durch die einzelnen Teile des mächtigen Werkes im höchsten Maße gesteigert. Besonders die vielfachen gelegentlich eingestreuten historischen Erinnerungen, welche nicht selten an die eigenen Erlebnisse des Vortragenden anknüpften, waren recht geeignet, die wundervolle Entwickelung der vorgeführten Industrie zu illustrieren. In der That, eine Kluft trennt uns von den ersten tastenden Versuchen Perkin's, welcher 1856, in der Hoffnung, das Anilin zur künstlichen Darstellung des Chinins benutzen zu können, den ersten Anilinfarbstoff entdeckte.

Planmäßig und zielbewußt stellt heute der Farbentechniker seine Fragen an die Natur; die Färbung erscheint nicht mehr als eine zufällige Eigenschaft der Körper, sondern als eine Funktion seiner chemischen Konstitution, und in vielen Fällen lassen sich die färbenden Eigenschaften chemischer Verbindungen, welche erst dargestellt werden sollen, mit einem nicht geringen Grade von Sicherheit bereits im voraus feststellen. Und nicht nur einzelne Farbstoffe gehen jetzt aus den Laboratoriumsversuchen des Chemikers hervor, sondern meist ganze Reihen von Körpern, welche nach Herkunft und atomistischem Bau ihrer Moleküle eine natürliche Familie bilden.

Diese eigenartige Entwickelung, die sich in gleicher Weise auf keinem andern Gebiete der chemischen Technik wiederholt, verdankt die Industrie des Steinkohlenteers dem rapiden Aufschwunge, welchen die organische Chemie in unserer Zeit genommen hat und einem innigen Zusammenwirken von Wissenschaft und Technik, wie es Ad. Wurtz bereits vor 15 Jahren mit so beredten Worten geschildert hat[1]).

Von wesentlichem Einfluß auf die Entwickelung der Teerfarbenindustrie war auch die Einführung eines Patentgesetzes für das deutsche Reich im Jahre 1877. Es wurde anfangs von den chemi-

---

1) A. Wurtz, Progrès de l'Industrie des matières colorantes artificielles. Paris 1876, p. 188.

schen Industriellen mit sehr gemischten Empfindungen begrüßt. In der That liegen die Verhältnisse der chemischen Technik so eigenartig, daß für sie der Patentschutz einerseits nicht so unzweifelhaft erforderlich ist, wie für andere Gewerbe, insofern er bei chemischen Erfindungen einigermaßen durch das Fabrikgeheimnis ersetzt werden kann. Andererseits bietet die Patentierung auf chemischem Gebiete größere Schwierigkeiten als für andere Industriezweige, und die Gefahr ist nicht ausgeschlossen, daß sie eher ein Hemmschuh als ein Förderungsmittel kräftiger Entwickelung werden könnte. — Allein wenn auch das deutsche Patentgesetz nicht ohne Mängel war und insbesondere seine Handhabung nicht selten zu berechtigten Klagen Veranlassung gab — die Gegner sind doch allmählich verstummt und die Opposition richtete sich schließlich nicht mehr auf die Aufhebung, sondern auf die Verbesserung des Patentgesetzes. Eine solche ist denn auch unter Mitwirkung der beteiligten technischen Kreise erreicht worden: am 1. Oktober 1891 ist das neue Gesetz in Kraft getreten. Dasselbe hat in den wichtigsten prinzipiellen Punkten die Bestimmungen des alten Gesetzes beibehalten, im einzelnen aber manche wichtige Neuerung aufgenommen [1]).

Nach dem deutschen Patentrechte werden die Beschreibungen der patentirten Erfindungen publiziert. Die lebhafte Bethätigung des Erfindergeistes hat in Folge dessen eine umfangreiche Patentlitteratur hervorgerufen: in den 14 Jahren seit dem Bestehen des Gesetzes sind in der That etwa 60 000 Patente genommen worden. Diejenigen, welche sich auf die Teerindustrie beziehen, sind in einem umfassenden Werke von P. Friedländer herausgegeben und vielfach mit kritischen Bemerkungen versehen worden [2]). — Der Geschäftsgang bei der Patenterteilung bringt übrigens häufig einen bedeutenden Zeitaufwand mit sich. Meist liegt zwischen der ersten Anmeldung und der Erteilung eines Patentes der Zeitraum eines Jahres, nicht selten aber auch eine viel längere Frist. So wurde z. B. das Patent Nr. 61 146 am 27. November 1889 eingereicht und erst am 27. Januar 1892 ausgegeben; und bei Nr. 61 202 dehnte sich dieser Zeitraum sogar vom 16. April 1889 bis zum 1. Februar 1892 aus. Da nun die Publikation der Patente erst bei ihrer endgültigen Erteilung stattfindet, so wird ihr Inhalt erst spät bekannt, womit die, an sich vielleicht auffallenden Daten der in dem folgenden Berichte citierten Patente ihre Erklärung finden.

Bevor eine Erfindung in Deutschland den endgültigen Patentschutz erlangt, wird ihre Beschreibung übrigens für einige Zeit im

1) Eine eingehende Besprechung des neuen Gesetzes, auf dessen Inhalt hier nicht eingegangen werden kann, gab Rechtsanwalt Häuser in Höchst a. M. Chem. Ind. (1891), 14, 356.

2) Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige 1888, 1; 1891, 2.

Patentamte ausgelegt, und ist es den Interessenten gestattet, Auszüge aus derselben zu machen. Dem Referenten lagen solche Auszüge aus den Patentanmeldungen vor, welche er für den vorliegenden Bericht benutzen konnte. Sie wurden ihm in liebenswürdiger Weise von der Direktion der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. zur Verfügung gestellt, wofür er der genannten Firma auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank ausspricht.

Zum Schlusse dieser einleitenden Bemerkungen mögen endlich noch einige statistische Angaben über den Umfang der Teerfarbenindustrie eine Stelle finden. Über die Mengen von Steinkohlenteer, welche jährlich zum Zwecke der Darstellung von künstlichen Farbstoffen und Leuchtölen destilliert werden, macht G. Schulz[1]) die folgenden Angaben. Es wurden verarbeitet:

in England	ca.	400 000 *t*
„ Deutschland . . .	„	65 000 „
„ Frankreich . . .	„	60 000 „
„ Belgien	„	50 000 „
„ Holland	„	15 000 „
im Ganzen	ca.	590 000 *t*

Im Jahre 1878 wurde der Wert der, von den verschiedenen Ländern Europas produzierten Teerfarben folgendermaßen geschätzt[2]):

Deutschland . . .	40	Millionen Mark
England	9	„ „
Frankreich . . .	7	„ „
Schweiz	7	„ „

Deutschland exportiert den größten Teil seiner Produktion, während es umgekehrt den als Rohmaterial dienenden Teer zum größeren Teil vom Auslande beziehen muß. Die folgenden Ziffern, welche sich auf die letzten beiden Jahre erstrecken, geben hiervon ein deutliches Bild:

Ein- und Ausfuhr des deutschen Zollgebietes in je 100 k[3]).

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1890	1891	1890	1891
Teer	357 655	324 842	93 996	119 309
Anilin und andere Zwischenprodukte	4 181	3 399	38 295	44 031
Anilinfarbstoffe u. s. w. . .	6 211	6 881	72 797	86 818
Alizarin	131	785	79 055	81 685

1) Chemie des Steinkohlenteers I. p. 12.

2) Heinzerling, Abriß der chemischen Technologie, mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse, 1888, 163.

3) Chem. Ind. (1892), **15**, 103.

Das Wachstum der deutschen Teerfarbenindustrie während der 80er Jahre ergiebt sich aus den folgenden Zahlen[1]. Es betrug die Ausfuhr aus dem deutschen Zollgebiete in je 100 k:

	Anilin- und andere Teerfarbstoffe	Alizarin
1880 . . .	21 410	58 880
1881 . . .	26 664	55 780
1882 . . .	31 140	45 350
1883 . . .	38 190	40 080
1884 . . .	48 220	42 910
1885 . . .	46 460	42 840
1886 . . .	57 020	45 290
1887 . . .	65 440	59 850
1888 . . .	69 060	67 320

Die Preisverhältnisse zeigen dagegen eine ganz abweichende Skala, insofern die Preise für Teerfarbstoffe mit der Zeit bedeutend gesunken sind. Während die Menge der Anilinfarbstoffe sich in dem obigen Zeitraume mehr als verdreifacht hat, ist der jährliche Wert derselben in dem gleichen Zeitraume nur von 30 auf 40 Millionen Mark gestiegen; und für das Alizarin ist er sogar von 20.6 auf 10.8 Millionen Mark zurückgegangen.

Der Teer und seine Bestandteile.

Die Kenntnis der Körper, welche im Teer fertig gebildet erscheinen, hat im Laufe des verflossenen Jahres mehrfache Erweiterungen erfahren. Unter diesen ist in erster Linie der bestimmte Nachweis des Äthylbenzols, $C_6H_5.CH_2.CH_3$ im technischen Xylol durch Nölting und Palmar[2] zu nennen. Bekanntlich war seit einer Reihe von Jahren die Annahme herrschend, daß bei der Destillation der Steinkohlen nur solche Homologe des Benzols sich bilden, welche als Seitenketten eine oder mehrere Methylgruppen enthalten, daß aber Körper mit längeren Seitenketten — abgesehen freilich von dem ungesättigten Styrol, $C_6H_5.CH{:}CH_2$ — bei diesem Prozesse nicht entstehen. O. Jacobsen[3] hatte auf diese Annahme hin eine Theorie der Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe bei den fraglichen Vorgängen aufgestellt. Zwar hat derselbe Chemiker später[4] Beobachtungen mitgeteilt, aus welchen auf die

1) Wagner's Jahresber. 1889, 589.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1955.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1877), **10**, 853.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1886), **19**, 2511.

Anwesenheit geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen mit längeren Seitenketten im Steinkohlenteer zu schließen war; und Witt[1]) hatte schon vor längerer Zeit kleine Mengen von Äthylalkohol im Benzolvorlauf aufgefunden. Aber der Nachweis eines bestimmten Kohlenwasserstoffs, welcher Alkyle mit mehr als einem Kohlenstoffatom enthielt, war noch nicht geführt. Nölting und Palmar haben nun das Äthylbenzol aus dem technischen Xylole zwar nicht in Substanz isoliert, wohl aber konnten sie es in Gestalt eines, bei 135—136° schmelzenden Pentabromderivates sicher charakterisieren. Seine Menge konnte auf diesem Wege sogar annähernd quantitativ bestimmt werden, dabei fand sich, daß das untersuchte Rohxylol nicht weniger als 10 % Äthylbenzol enthielt. Dieser Betrag scheint übrigens außergewöhnlich hoch zu sein, da später untersuchte Proben stets einen geringeren Gehalt aufwiesen. — Wie zu erwarten, ließ sich dann auch im technischen Xylidin Amidoäthylbenzol nachweisen.

Nicht ohne technisches Interesse erscheint eine Angabe von A. Étard und P. Lambert[2]), nach welcher die flüssigen Anteile, welche bei der Herstellung des transportablen Gases aus schweren Paraffinölen gewonnen werden, etwa 60 % Benzol, 10 % Toluol, 6 % ungesättigte leichte Kohlenwasserstoffe und 10 % eines Gemenges verschiedener, terpenartiger Körper enthält.

Einen analytischen Beitrag zur Beurteilung der Handelsbenzole lieferten C. Liebermann und A. Seyewetz[3]). Sie fanden, daß die meisten, in den Laboratorien als nahezu rein verwendeten Benzole (Siedepunkt 80—82°) sehr bemerkbare Spuren von Schwefelkohlenstoff enthalten. Die Anwesenheit derselben giebt sich beim Zusatz von Phenylhydrazin zu erkennen, wodurch nach einiger Zeit das schon von Emil Fischer[4]) beschriebene phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin $CS_2(C_6H_5.N_2H_3)_2$ in weißen, silberglänzenden Blättchen abgeschieden wird. Die Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs benutzt werden, seine Menge wurde in den untersuchten, für rein gehaltenen Benzolen zu 0.2—0.3 % gefunden. Die Reaktion ist bedeutend empfindlicher, als diejenige mit Triäthylphosphin; dagegen steht alkoholisches Kali, nach der Angabe der Verfasser, dem Phenylhydrazin als Reagens auf Schwefelkohlenstoff nur wenig nach; immerhin lieferte 1 Teil Schwefelkohlenstoff 5 Teile der Hydrazinverbindung, aber nur 2 Teile xanthogensaures Kali.

H. Wichelhaus[5]) machte Angaben über die Reindarstellung der Methylnaphthaline aus dem Steinkohlenteer. Die beiden Isomeren,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1877), **10**, 2227.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, Ref. 555.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 788.
4) Lieb. Ann. (1878), **190**, 114.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 3918.

α- und β- $C_{10}H_7CH_3$, wurden zuerst von K. E. Schulze[1]) aus dem Teer isoliert. Beide Verbindungen haben fast genau den gleichen Siedepunkt von 240—243°; der α-Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; die β-Verbindung aber fest und schmilzt bei 37—38°. K. E. Schulze trennte sie daher durch Ausfrierenlassen. Wichelhaus fand, daß den auf solche Weise dargestellten Methylnaphthalinen hartnäckig Diphenyl (Schmelzpunkt 71°; Siedepunkt 254°) anhaftet. Zu seiner Abscheidung benutzte er den Umstand, daß dieser Kohlenwasserstoff, im Gegensatze zu den Methylnaphtalinen, keine Verbindung mit Pikrinsäure bildet. — Es werden dann einige Angaben über die Eigenschaften der reinen Kohlenwasserstoffe gemacht, denen sich eine Beschreibung von Derivaten derselben durch O. Scherler[2]) anschließt.

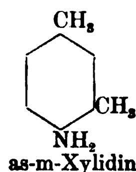
Zwischenprodukte der Teerindustrie.

Die Darstellung der einfachen, in der Farbentechnik verwendeten aromatischen Amine war früher insofern eine sehr unvollkommene, als man von Kohlenwasserstoffgemengen ausging, welche Benzol und dessen Homologe nebeneinander enthielten. Bei der Nitrierung und Amidierung resultierten verschiedene Gemische homologer Basen, welche dadurch noch komplizierter wurden, daß die Einwirkung der Salpetersäure vielfach zu isomeren Verbindungen führte. Die Erkenntniß, daß bei den meisten Prozessen der Farbenfabrikation das qualitative und quantitative Ergebnis unter diesen Verhältnissen leidet, wurde Veranlassung, daß man sich mehr und mehr bestrebte, die Ausgangs- und Zwischenprodukte in möglichst reinem Zustande anzuwenden, und ist in dieser Richtung im technischen Betriebe schon sehr erhebliches geleistet worden. Insbesondere die beiden ersten Glieder der Kohlenwasserstoffreihe, das Benzol und Toluol, bei welchen die Isomerie ausgeschlossen ist, stehen dem Farbentechniker nahezu völlig rein zur Verfügung. Bei den höheren Homologen, und mehr noch bei den Nitro- und Amidoderivaten stoßen aber diese Bestrebungen auf größere Schwierigkeiten. Diese wurden nur in gewissen Fällen mehr oder weniger vollkommen überwunden. Auch im verflossenen Jahre waren einige Erfolge, bezw. neue Vorschläge auf diesem Gebiete zu verzeichnen. So berichtet F. Streng[3])

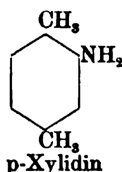
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884), **17**, 842. 1527.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), 3921.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1987.

über fabrikmäßig dargestelltes reines o-Nitrotoluol. Beim Nitrieren des Toluols entstehen bekanntlich als Hauptprodukte o- und p-Nitrotoluol, deren gegenseitiges Mengenverhältnis von den Versuchsbedingungen abhängt; m-Nitrotoluol tritt dabei in so kleiner Menge auf, daß seine Bildung bei dem fraglichen Prozesse lange Zeit unbemerkt blieb. — Die o- und p-Verbindung dienen in der Farbentechnik zur Darstellung der entsprechenden Toluidine. Von ihnen läßt sich der p-Körper leicht krystallisiert und rein erhalten; Das o-Nitrotoluol dagegen ist wohl den meisten Chemikern bisher nur als ölige Flüssigkeit bekannt gewesen, welche kaum von den Resten anhängender p-Verbindung befreit werden konnte. Zu seiner Reinerhaltung schlug man verschiedene Umwege ein; aber immer wird das o-Nitrotoluol als eine bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit beschrieben. Streng teilt nun mit, daß das wirkliche reine o-Nitrotoluol, wie es seit Jahren fabrikmäßig dargestellt wird, bei —10.5° vollkommen fest wird. Sein Siedepunkt ist bei 218°, während p-Nitrotoluol bei 50° schmilzt und (nach Streng) bei 234° siedet.

Bedeutend komplizierter noch liegen die Verhältnisse bei den Xylolderivaten. Der Steinkohlenteer enthält die drei isomeren Dimethylbenzole, freilich in sehr ungleicher Menge: am meisten wohl immer an m-Xylol, während p-Xylol daneben in geringer Menge und o-Xylol nur untergeordnet auftritt. Da die drei Kohlenwasserstoffe sehr naheliegende Siedepunkte haben, so werden sie durch die fabrikmäßige Rektifikation nicht getrennt und finden sich nebeneinander im „technischen Xylol“. — Bei ihrer Nitrierung können sechs verschiedene Nitroxylole entstehen, und fünf isomere Xylidine scheinen denn auch im „technischen Xylidin“ enthalten zu sein. Den Hauptbestandteil desselben bildet das sogenannte asymmetrische m-Xylidin, und nächst diesem das p-Xylidin:



as-m-Xylidin

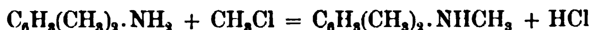


p-Xylidin

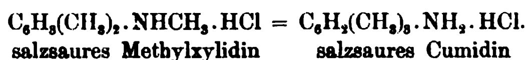
Das Xylidin hat in der Farbentechnik wesentlich zweierlei Anwendung: einerseits wird es diazotiert und dient dann als Komponente für die Darstellung ponceauroter Azofarbstoffe; andererseits wird es durch Methylierung in ψ-Cumidin übergeführt, welches dann seinerseits zur Erzeugung noch feurigerer Azofarbstoffe benutzt wird. Für die Darstellung gewisser Azofarbstoffe ist nun die Verarbeitung von reinem m-Xylidin vorteilhaft, da das p- und o-Xylidin hierbei gelbstichigere Töne liefert; für die Darstellung des festen ψ-Cumidins,

$\overset{1,2,4}{C_6H_2(CH_3)_3}.\overset{5}{NH_2}$ ist aber gerade das p-Xylidin das geeignetste Ausgangsmaterial[1]). Die Trennung der Isomeren ist daher von technischem Interesse. O. N. Witt[2]) suchte dieselbe durch Überführung in Sulfosäuren, Trennung der letzteren und Elimination der Sulfogruppen zu erreichen. L. Limpach[3]) schied das m-Xylidin in Form seines schön krystallisierenden Acetats und gewann das p-Xylidin aus der Mutterlauge in Form des Chlorhydrats. E. Börnstein und S. Kleemann[4]) haben nun gefunden, daß auch das Verhalten der Xylidine gegen schweflige Säure zu einer Trennung der Isomeren benutzt werden kann. as.m-Xylidin und eine kleine Menge „o-Xylidin" werden als nadelförmige Sulfite abgeschieden, während p-Xylidin sich mit schwefliger Säure nicht verbindet. Auch die schwefligsauren Salze der isomeren Basen stellen übrigens sehr lockere Verbindungen dar und werden schon durch Erwärmen mit Wasser zerlegt. Hierbei sei gleich noch erwähnt, daß G. Denigès[5]) Verbindungen aromatischer Amine mit sauren Metallsulfiten darstellte. Diejenigen des Anilins haben die allgemeine Formel $M''H_2(SO_3)_2.2C_6H_5.NH_2$, in welchen $M = Cu_2$, Cd, Mn, Hg und bilden in neutralen Lösungsmitteln schwer lösliche hexagonale Blättchen. o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin bilden mit Kupferoxydul- und Quecksilberoxydsalz analoge Verbindungen.

Das für die Fabrikation hochroter Azofarbstoffe wichtige ψ-Cumidin wird, wie bereits erwähnt, durch Methyliren des Xylidins bereitet. Das technische Verfahren[6]) ist eine Anwendung der allgemeinen, von A. W. Hofmann und Martius entdeckten und von ihnen als „Atomwanderung im Molekül" bezeichneten Reaktion, in diesem Falle:



$$C_6H_3(CH_3)_2.NH_2 + CH_3Cl = C_6H_3(CH_3)_2.NHCH_3 + HCl$$



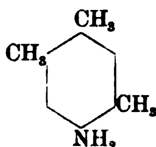
$$C_6H_3(CH_3)_2.NHCH_3.HCl = C_6H_2(CH_3)_3.NH_2.HCl.$$

salzsaures Methylxylidin — salzsaures Cumidin

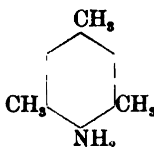
Es liegt auf der Hand, daß hierbei eine ganze Anzahl von Isomeren entstehen kann, und in der That hat auch schon Hofmann die Anwesenheit solcher nachgewiesen. Neuere Untersuchungen ergaben als Hauptbestandteil das symmetrische ψ-Cumidin und in zweiter Linie eine gewisse Menge Mesidin:

---

1) P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, I. 20.
2) D. R. P. 34854 vom 5. Mai 1885.
3) D. R. P. 39947 vom 19. Sept. 1886.
4) D. R. P. 56322 vom 31. Juli 1890.
5) Compt. rend. **112**, 802. 870.
6) Aktien-Gesellschaft f. Anilinfabrikation in Berlin. D. R. P. 22265. vom 1. Juli 1882.



symm. ψ-Cumidin



Mesidin

außerdem aber noch andere hochsiedende, primäre Basen, neben sekundären und tertiären Basen, Chinolinbasen und Carbazolen[1]). Näher charakterisiert waren dieselben nicht. H. Krömer[2]) schließt nun aus den Ergebnissen einer mit technischem Cumidin angestellten Versuchsreihe, daß in dem Fabrikprodukte neben den Amidoderivaten des Mesitylens und ψ-Cumols auch ein solches des dritten Trimethylbenzols, des Hemellithols, $C_6H_2(\overset{1,2,3}{CH_3})_3.NH_2$ enthalten sei. Die Base wurde aber nicht isoliert, sondern ihre Anwesenheit indirekt gefolgert.

Zur Darstellung nitrierter Amine der aromatischen Reihe war man früher genötigt, indirekte Wege einzuschlagen; die Nitrierung des Anilins gelang z. B. nur, wenn man es als Acetanilid anwandte, wobei man neben einander o- und p-Nitroacetanilid erhielt, aus denen man dann durch Abspaltung der Acetylgruppe die beiden entsprechenden Nitraniline gewinnen konnte. Das dritte, m-Nitranilin, resultierte bei der partiellen Reduktion des gewöhnlichen m-Dinitrobenzols. Im Jahre 1877 hatten aber Hübner und Frerichs[3]) gefunden, daß die direkte Nitrierung der Amine möglich ist, wenn man sie in konzentrierter Schwefelsäure mittels der berechneten Menge rauchender Salpetersäure unter starker Abkühlung ausführt. Dabei bilden sich aber zum Teil andere Verbindungen, als auf dem indirekten Wege über die Acetylderivate: aus Anilin wurden neben der o- und p-Verbindung beträchtliche Mengen m-Nitranilin erhalten. — Die Hübner-Frerich'sche Methode ist seit einer Reihe von Jahren von E. Nölting und seinen Schülern eingehend studiert und auf eine ganze Reihe aromatischer Amine angewendet worden, wobei es in gewissen Fällen möglich war, vorwiegend oder ausschließlich Metaderivate zu erhalten. — Neuerdings sind diese Untersuchungen von Nölting und Stöcklin[4]) auf das m-Toluidin, verschiedene Xylidine, Mesidin, ψ-Cumidin und i-Duridin ausgedehnt worden. — Hinsichtlich des ψ-Cumidins können die mitgeteilten Beobachtungen von praktischem Werte sein,

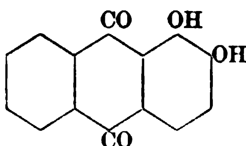
1) G. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, I. 344.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 2407.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1877), **10**, 1716; Lieb. Ann. (1881), **208**, 299.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 564.

weil das bei der Nitrierung des Acet-ψ-Cumids entstehende Nitroderivat nur schwer durch Abspaltung der Acetylgruppe in das entsprechende Nitro-ψ-Cumidin übergeführt werden kann.

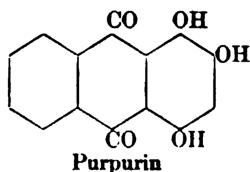
Die Farbstoffe.

Allgemeines.

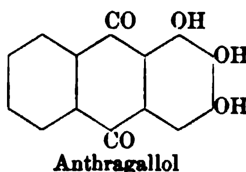
Seitdem zuerst Gräbe und Liebermann[1]) ihre bekannten Spekulationen über den Zusammenhang zwischen der Farbe und der chemischen Konstitution organischer Verbindungen veröffentlicht haben, ist dieser Gegenstand mehrfach bearbeitet worden. Gestützt auf ein weit umfassenderes thatsächliches Material, als es Gräbe und Liebermann zur Verfügung stand, hat 8 Jahre später O. N. Witt[2]) die Grundzüge einer Theorie entwickelt, welche die Erscheinungen des Färbens der Gespinnstfasern mittels organischer Verbindungen unter einige wenige, allgemeine Gesichtspunkte zusammenfaßt. — Eine besondere Klasse von Färbeerscheinungen wurde sodann von Liebermann und Kostanecki[3]) näher studiert. Sie wiesen darauf hin, daß von den zahlreichen isomeren Dioxyanthrachinonen nur einem einzigen die Fähigkeit zukommt, auf der Pflanzenfaser fixierte metallische Beizen anzufärben und zwar dem Alizarin:



Sie zeigten weiter, daß höher substituierte Verbindungen derselben Reihe nur dann „beizenziehende" Farbstoffe sind, wenn sie wenigstens 2 Hydroxylgruppen in der, dem Alizerin eigentümlichen Stellung enthalten, z. B..



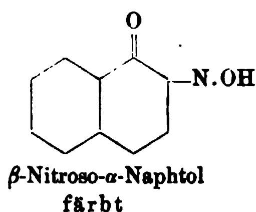
Purpurin



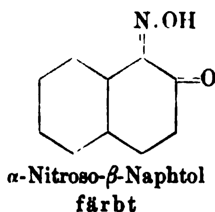
Anthragallol

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1868), **1**, 106.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1876), **9**, 522.
3) Lieb. Ann. (1887), **240**, 245.

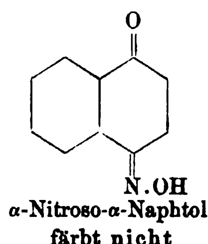
Wahrscheinlich wird diese Regel einmal dahin erweitert werden, daß die Fähigkeit der Anthrachinonderivate, metallische Beizen anzufärben, an die Anwesenheit zweier, in Orthostellung befindlicher Hydroxylgruppen gebunden ist. Eine Untersuchung über die Nitrosophenole hat nämlich v. Kostanecki[1]) zu dem Ergebnisse geführt, daß die Körper dieser Klasse, welche jetzt gewöhnlich als Chinoxime aufgefaßt werden, Beizen färben, wenn sie die substituierenden Gruppen in der Orthostellung enthalten, im andern Falle nicht, z. B.:



β-Nitroso-α-Naphtol
färbt

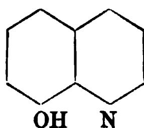


α-Nitroso-β-Naphtol
färbt

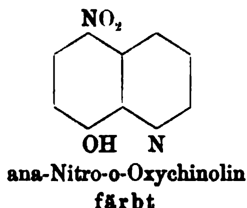


α-Nitroso-α-Naphtol
färbt nicht

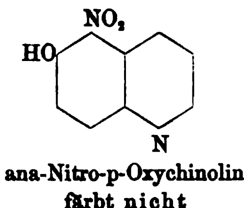
In neuester Zeit hat nun v. Kostanecki[2]) diese Untersuchungen auch auf die Oxychinoline und ihre Derivate ausgedehnt und dabei ähnliche Gesetzmäßigkeiten aufgefunden. Durch Nölting war bereits ermittelt worden, daß das o-Oxychinolin



beizenfärbende Eigenschaften besitzt; das gleiche gilt von seinem Nitroprodukt, während das entsprechende Derivat des p-Oxychinolins diese Fähigkeit nicht besitzt:



ana-Nitro-o-Oxychinolin
färbt

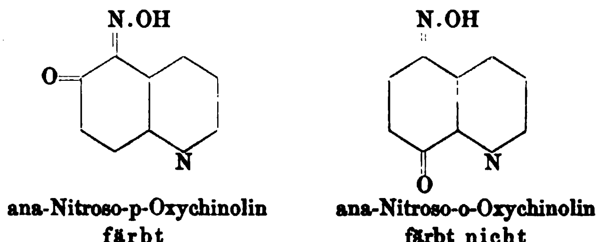


ana-Nitro-p-Oxychinolin
färbt nicht

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1887), **20**, 3146; (1888), **21**, 1342. 1347.
2) Ber. d. deutsch chem. Ges. (1891), **24**, 150. 156.

Eine Hydroxylgruppe im Benzolkerne des Chinolinmoleküls bedingt also die Beizenfärbung, wenn sie sich in Orthostellung zum Stickstoffatome des Pyridinringes befindet.

Werden aber Nitrosogruppen eingeführt, so zeigt sich bei den Oxychinolinderivaten dasselbe Gesetz, wie bei den Nitrosophenolen bezw. Nitrosonaphtolen:

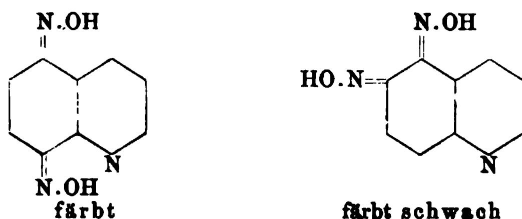


ana-Nitroso-p-Oxychinolin färbt

ana-Nitroso-o-Oxychinolin färbt nicht

Der letzte Fall ist ganz besonders lehrreich. Wie wir oben sahen, färbt o-Oxychinolin die metallischen Beizen an; durch die Einführung der Nitrosogruppe in der Anastellung verliert es diese Fähigkeit. Es verhält sich also der Nitrosokörper den Metalloxyden gegenüber gar nicht mehr wie ein Oxychinolin, sondern eben als Chinoxim, wie er oben formuliert wurde.

Die Dioxime des Chinolins färben wiederum, wenn eine Nitrosogruppe die Orthostellung zu dem Stickstoffatom des Pyridinkernes einnimmt:



färbt

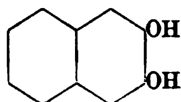
färbt schwach

Führt man die Reste von Diazoverbindungen in das Molekül der Oxychinoline ein, so werden die im vorstehenden erläuterten Gesetzmäßigkeiten dadurch nicht alteriert; wir werden hierauf in dem Abschnitte über die Azofarbstoffe zurückkommen. — S. auch unter „Nitrosofarbstoffe".

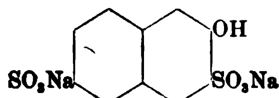
Von Interesse für die Theorie der beizenziehenden Farbstoffe ist auch die Beobachtung der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]), daß das 2, 3 Dioxynaphtalin

---

1) D. R. P. 57525 vom 3. August 1890.

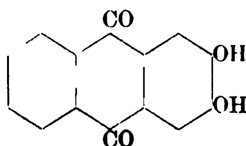


durch Kombination mit Diazokörpern Azofarbstoffe liefert, welche gleichfalls Beizen färben. Dieser bis dahin nicht bekannte Körper wird aus dem sogenannten R-Salz der Technik



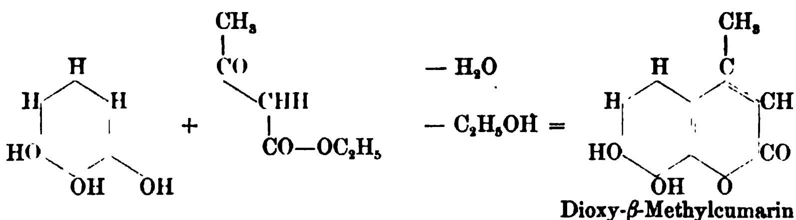
erhalten durch Elimination der einen Sulfogruppe und Austausch der andern gegen Hydroxyl.

Die beizenfärbenden Eigenschaften sind hier offenbar, wie bei dem Alizarin (s. o.) durch die Orthostellung der beiden Hydroxylgruppen bedingt; man darf wohl annehmen, daß dem bisher noch nicht dargestellten Isomeren des Alizarins



dieselbe Fähigkeit zukommen wird.

Auch das sogenannte „Alizaringelb" der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld[1]) ist ein Beleg für dasselbe Gesetz. Es ist ein Dibromid des Dioxy-β-Methylcumarins, welches durch Kondensation von Pyrogallol und Acetessigester gewonnen wird[2]):



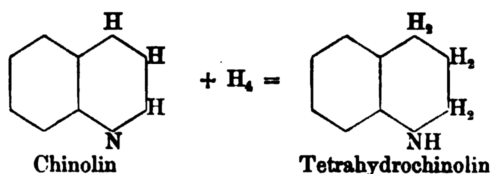
Dioxy-β-Methylcumarin

1) D. R. P. 52927 vom 30. Nov. 1889, s. Friedländer, Teerfarbstoffe II. 486.

2) Wittenberg, Journ. f. pr. Chem. [2.], **26**, 68; Pechmann & Duisberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1883), **16**, 2127.

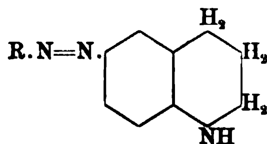
Das Dibromid färbt mit Chrom gebeizte Wolle ganz nach Art der Alizarinfarbstoffe und giebt grünlichgelbe Töne, welche durchaus lichtecht sind und sich namentlich durch absolute Walkechtheit auszeichnen.

Auf einem ganz andern Gebiete hat Eug. Bamberger interessante Beziehungen aufgefunden zwischen Zusammensetzung, bezw. chemischer Konstitution der Verbindungen und ihrer Fähigkeit, unter gewissen Umständen Farbstoffe zu bilden. Seit einer Reihe von Jahren ist er mit umfassenden Untersuchungen über die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, Basen, Nitrile und Phenole beschäftigt, bei welchen als Wasserstoffquelle die Einwirkung von Natrium auf siedenden Amylalkohol diente [1]). Die bis zu einem gewissen Grade abgeschlossenen Ergebnisse dieser Arbeiten hat er vor einiger Zeit in einer größeren zusammenfassenden Abhandlung niedergelegt [2]) seine Studien seitdem aber fortgesetzt und wesentlich erweitert. Im verflossenen Jahre betrafen sie besonders die hydrierten Naphtochinoline und ihre nächsten Verwandten. — Wie Ad. Baeyer bei seinen klassischen Untersuchungen über die Hydrophtalsäuren feststellte, daß der Benzolkern der Phtalsäuren in Folge der Aufnahme von Wasserstoff seinen aromatischen Charakter mit dem aliphatischen vertauscht, so hatte Bamberger die gleiche Wandlung der chemischen Natur bei seinen Hydrierungsversuchen beobachtet. Das Chinolin nimmt bei der Hydrierung vier Wasserstoffatome auf, und zwar treten dieselben an den Pyridinkern:



Chinolin Tetrahydrochinolin

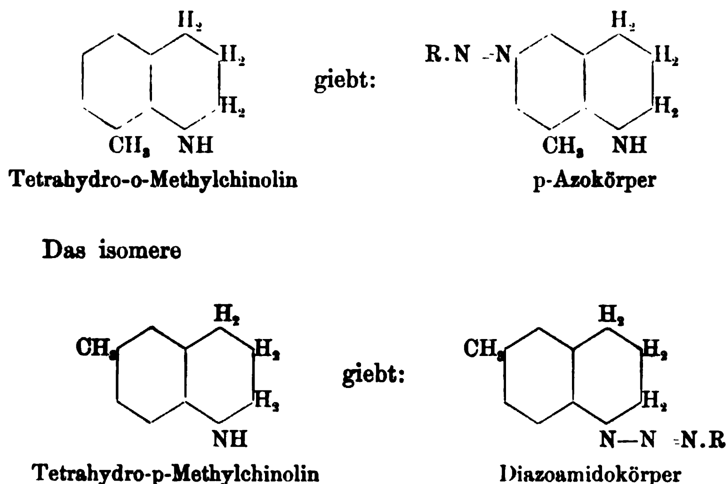
Infolge dessen nimmt es die Eigenschaften eines am Stickstoff alkylierten Anilins an, was sich am besten daran zu erkennen giebt, daß es sich mit Diazokörpern, genau wie diese, zu Para-Azofarbstoffen



1) S. hierüber auch den Abschnitt Organische Chemie.
2) Lieb. Ann. (1890), **257**, 1.

vereinigen läßt; dem Chinolin selbst geht diese Fähigkeit durchaus ab. Durch die Hydrierung erhält also der geschlossene Pyridinring den Charakter eines, aus offener Kohlenstoffkette bestehenden Alkoholradikals. — Ähnliche Erscheinungen hatte die Hydrierung der Naphtochinoline bereits früher ergeben; von den neuesten Beobachtungen mögen hier die erheblichsten kurz besprochen werden [1]).

Die Vereinigung von Diazokörpern mit den Basen der Benzolreihe zu Azofarbstoffen geschieht bekanntlich leicht, wenn der Eingriff in der Parastellung zur Amidogruppe erfolgen kann; ist diese besetzt, so bilden sich zunächst Diazoamidokörper, welche sich nur schwer in die isomeren Amidoazokörper umlagern lassen; geschieht es schließlich, so tritt der Diazorest in die Orthostellung. — Genau so verhalten sich die hydrierten Chinoline, z. B. Tetrahydro-o- und p-Methylchinolin:



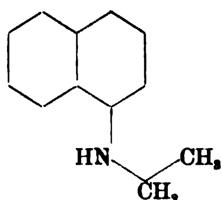
Tetrahydro-o-Methylchinolin — p-Azokörper

Tetrahydro-p-Methylchinolin — Diazoamidokörper

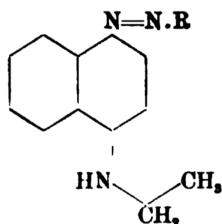
Letzterer ist nur schwer in die isomere Amidoazoverbindung umzuwandeln.

Tetrahydro-α-Naphtochinolin zeigt hinsichtlich der Bildung von Azofarbstoffen vollkommen das Verhalten eines Äthyl-α-Naphtylamins:

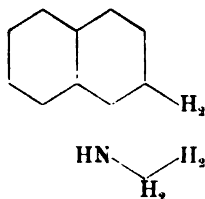
1) Bamberger u. Wulz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 2055, 2077; Bamberger, C. Goldschmidt u. Stettenheimer, ibid. 2469. 2472. 2481; Bamberger u. R. Müller, ibid. 2641. 2648; Bamberger u. Strasser, ibid 2662.



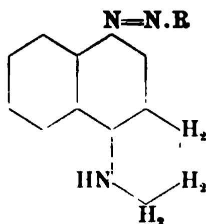
giebt:



Äthyl-α-Naphtylamin — p-Azofarbstoff

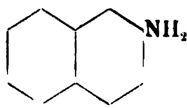


giebt:

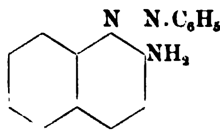


Tetrahydro-α-Naphtochinolin — p-Azofarbstoff

Das isomere Tetrahydro-β-Naphtochinolin verhält sich vollkommen abweichend, nämlich wie ein β-Naphtylamin, in welchem die, dem NH_2 benachbarte α-Stellung besetzt ist. Solche Verbindungen kombinieren sich nach den bisherigen Erfahrungen unter keinen Umständen mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen. Zwar bildet β-Naphtylamin, ebenso wie β-Naphtol, welche p-Azokörper nicht erzeugen können, mit besonderer Leichtigkeit o-Azofarbstoffe, indem der Diazorest in die, dem NH_2, bezw. OH benachbarte α-Stellung tritt:

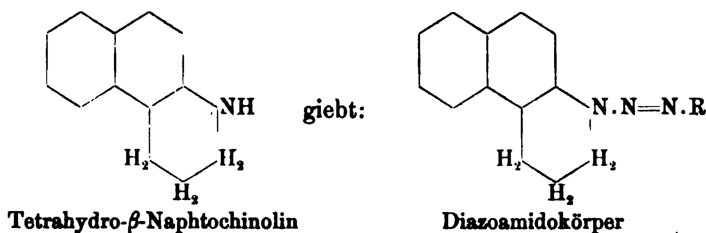


β-Naphtylamin



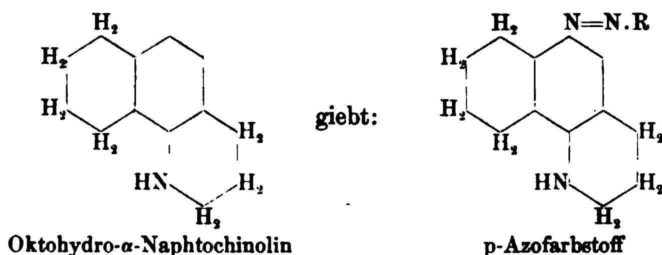
Benzolazo-β-Naphtylamin

Die dem NH_2 gleichfalls benachbarte zweite β-Stellung wird aber von dem Diazoreste nicht besetzt; und ist die benachbarte α-Stellung bereits substituiert, so unterbleibt die Bildung von Azokörpern. — Diesen Erfahrungen entspricht genau das Verhalten des Tetrahydro-β-Naphtochinolins; es verbindet sich mit Diazokörpern zu Diazoamidoverbindungen, welche sich aber auf keine Weise in entsprechende Amidoazoverbindungen überführen lassen:



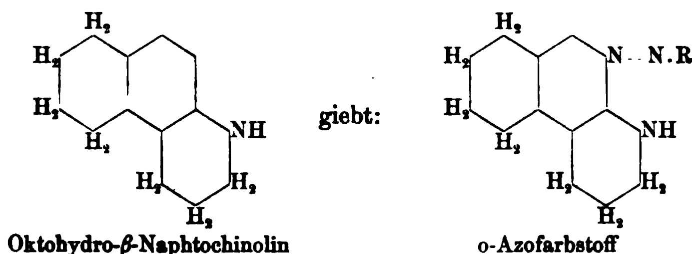
Tetrahydro-β-Naphtochinolin Diazoamidokörper

Ganz analog dem Tetrahydro-α-Naphtochinolin verhält sich das achtfach hydrierte Derivat:



Oktohydro-α-Naphtochinolin p-Azofarbstoff

Das achtfach hydrierte β-Naphtochinolin giebt aber, ganz im Gegensatze zu dem entsprechenden Tetrahydrokörper einen wahren o-Azofarbstoff:

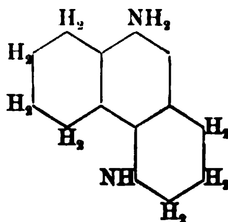


Oktohydro-β-Naphtochinolin o-Azofarbstoff

Diese, an sich auffallende Thatsache, ist gleichwohl in vollkommener Übereinstimmung mit Bamberger's früheren Erfahrungen. Durch Hydrierung der einen Hälfte des Naphtalinmoleküls verliert nämlich die andere Hälfte regelmäßig den spezifischen Naphtalincharakter, und nimmt denjenigen eines Benzolkernes an, in welchen der hydrierte Ring als aliphatische Seitenkette eingefügt ist. So verhält sich denn auch der nicht hydrierte Teil des Oktohydro-β-Naphtochinolins nicht mehr wie ein Stück des Naphtalinmoleküls, sondern wie ein echter Benzolring, und der Widerstand gegen die Besetzung der, dem NH benachbarten Orthostellung durch den Diazorest ist

damit beseitigt: Das Tetrahydrür unterliegt dem Kuppelungsgesetz der Naphtalinreihe, das Oktohydrür demjenigen der Benzolreihe.

Noch eine andere Erfahrung von allgemeinerem Interesse ergab sich aus den hier besprochenen Arbeiten. Bekanntlich dienen die aromatischen p-Diamine zur Herstellung verschiedener Klassen von Farbstoffen. Werden sie gemeinsam mit Aminen oxydiert, in denen die p-Stellung zum NH_2 unbesetzt ist, so liefern sie die Indamine, welche bei weiterer Kondensation mit denselben Aminen in Safranine übergehen; mit entsprechenden Phenolen geben sie die, den Indaminen analogen Indophenole. Mit m-Diaminen oxydiert, liefern sie Farbstoffe vom Typus des Toluylenblau, welche durch Kochen ihrer wäßrigen Lösungen in Toluylenroth übergehen. Die Oxydation in Gegenwart von Schwefelwasserstoff ergiebt endlich die schwefelhaltigen Farbstoffe, die sogen. Thionine, deren wichtigsten Vertreter das Methylenblau darstellt. Die p-Diamine, welche sich von den hydrierten Naphtochinolinen ableiten, zeigen nun einige Abweichungen von dem gewöhnlichen Verlaufe der oben angeführten Farbenreaktionen [1]). So das p-Amido-Oktohydro-α-Naphtochinolin, welches durch reduzierende Spaltung des oben formulierten Azofarbstoffes aus Oktohydro-α-Naphtochinolin erhalten wurde, und die Formel



besitzt. Diese Base giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid eine intensiv karmoisinrothe Thioninreaktion; die Indamin- und Safraninreaktion bleiben aus; die Indophenolreaktion ist scharf und typisch, während die Toluylenrothbildung zwar erfolgt, aber einen etwas abweichenden Verlauf nimmt.

Die nähere Prüfung der Sache ergab nun, daß auch diese Erscheinung die hydrierten Ringe in ihrer Funktion als aliphatische — oder „alicyclische" — Seitenketten erkennen läßt. Denn es zeigte sich, daß das p-Diamido-ψ-Cumol $C_6H\overset{2.3.5}{(CH_3)_3}.\overset{1.4}{(NH_2)_2}$ ganz ähnliche Abweichungen bei Ausführung derselben Reaktionen darbietet, und Bamberger zieht daher den Schluß, daß diese Abweichungen im einen, wie im andern Falle in der starken Belastung des Mole-

1) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1645; Bamberger u. Stettenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 2481.

küls mit Seitenketten — das eine Mal mit aliphatischen, das andere Mal mit alicyclischen — ihre Ursache hat.

Von allgemeiner Bedeutung für die Farbstoffe aller Gruppen ist die Frage nach der Widerstandsfähigkeit gegen diejenigen Einflüsse, welchen die gefärbten Gespinnste und Gewebe beim Gebrauche ausgesetzt werden. Für die Beurtheilung der Lichtechtheit sind im verflossenen Jahre zwei Apparate beschrieben worden[1]. Der eine rührt von H. v. Perger her. In demselben wird der gefärbte Stoff der Einwirkung eines, durch Linsen konzentrierten elektrischen Bogenlichtes von ganz bestimmter Intensität ausgesetzt, und die Zeit gemessen, nach welcher eine Veränderung konstatiert werden kann. So ließ z. B. Diaminroth (ein Azofarbstoff) auf Baumwolle bereits nach vier Stunden die Einwirkung des Lichtes erkennen, während mit Alizarin erzeugtes Türkischroth nach 42 Stunden noch keine Veränderung zeigte. — Der zweite, von der Firma K. Oehler in Offenbach konstruierte Apparat, benutzt Sonnenlicht, gleichfalls durch eine Sammellinse konzentriert. Er erlaubt eine schnellere Ausführung des Versuches, dessen Ergebnisse aber, angesichts der wechselnden Intensität der Sonnenstrahlen, nur vergleichende Bedeutung haben.

Über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Lichtempfindlichkeit gewisser Farbstoffe finden sich einige Angaben in dem Kapitel Physikalische Chemie und zwar in dessen letztem Abschnitte „Photochemie“ (S. 64).

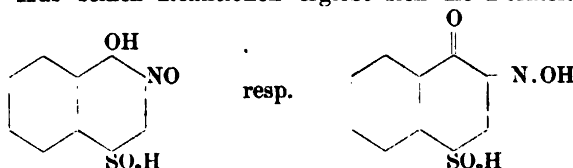
Nitro- und Nitrosofarbstoffe.

Die geringe Zahl der als Farbstoffe benutzbaren Nitrokörper hat in letzter Zeit einen Zuwachs erhalten durch die von C. Immerheiser[2] dargestellte Nitro-β-Naphtylamin-α-Sulfosäure, welche durch Nitrieren der entsprechenden Naphtylaminsulfosäure dargestellt wird. Die Säure färbt Wolle und Seide mit gelber Farbe; ob ihre Anwendung einen Vorzug gegenüber anderen sauren Nitrofarbstoffen gewährt, insbesondere im Vergleich mit dem Naphtholgelb S (Dinitronaphtolsulfosäure) muss vorläufig dahingestellt bleiben.

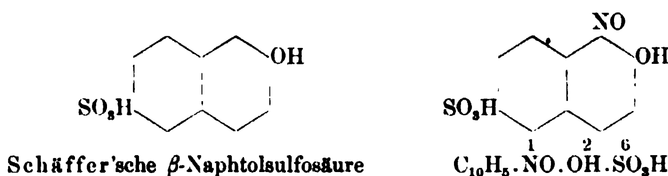
Auch die in der Praxis als Farbstoffe verwendeten Nitrosokörper beschränken sich auf wenige Vertreter: es ist, neben den Nitrosoderivaten des α- und β-Naphtols, nur das, als Solidgrün bezeichnete Dinitrosoresorcin zu nennen, und dann das Naphtholgrün der Frankfurter Anilinfarbenfabrik, ein Eisen-Natronsalz der Nitroso-β-Naphtol-β-Sulfosäure. Über einen Körper dieser Gruppe machten O. N. Witt und H. Kaufmann eine Mitteilung[3].

1) Mitteilg. des Technol. Gewerbemuseums in Wien 1891, 153.
2) D. R. P. 57023 vom 15. Juli 1890.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 3157.

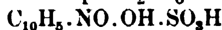
Er wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die sogenannte Neville-Winther'sche α-Naphtol-α-Sulfosäure (Stellung 1.4) erhalten. Aus seinen Reaktionen ergiebt sich die Formel:



O. Hoffmann[1]) untersuchte dieselbe Verbindung, und analysierte eine Reihe ihrer Salze. Das Eisenoxyd-Natronsalz entspricht der Formel $(C_{10}H_5.NO.SO_3Na)_3Fe$. Es bildet dunkelgrüne Blättchen, welche sich in Wasser mit grasgrüner Farbe lösen. Wahrscheinlich ist das „Naphtolgrün“ analog zusammengesetzt, dasselbe konnte aber wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht rein erhalten werden. Es ist bemerkenswert, daß das Eisen in diesen Verbindungen durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachgewiesen werden kann. — Hoffmann untersuchte noch eine Reihe anderer Doppelsalze sowohl dieser, als der isomeren, dem Naphtolgrün zu Grunde liegenden Säure. Diese leitet sich von der sogenannten Schäffer'schen β-Naphtol-β-Sulfosäure ab, wahrscheinlich im Sinne der Formeln:



Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure



$\overset{1}{C_{10}H_5.NO}.\overset{2}{OH}.\overset{6}{SO_3H}$

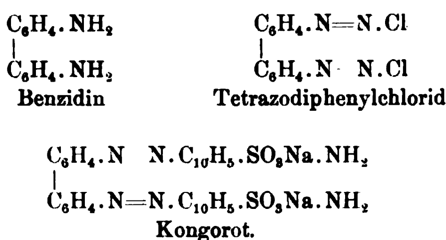
Azofarbstoffe.

Kein Gebiet der Farbenchemie hat im Laufe der letzten Jahre so außerordentlich an Ausdehnung zugenommen, wie dasjenige der Azofarbstoffe. In ihrer „Tabellarischen Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe“, welche während des letzten Jahres in zweiter Auflage erschien, führen G. Schultz und P. Julius im ganzen 392 Farbstoffe auf, darunter 212 Azofarbstoffe; die Klasse der letzteren übertrifft hiernach die Gesamtzahl aller übrigen um ein ganz beträchtliches. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß in den genannten Tabellen wesentlich nur solche Körper Aufnahme gefunden haben, welche wirklich in den Handel kommen, oder wenigstens eine Zeit lang im Handel waren; die weit größere Anzahl von Verbin-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**. 3741.

dungen, welche in der Journal- oder Patentlitteratur beschrieben sind, ohne eine Bedeutung in der Technik zu gewinnen, ist in obigen Ziffern nicht mit einbegriffen. Die Patentlitteratur weist aber gerade eine fast verwirrende Anzahl von Azokörpern auf, welche niemals auch nur einen Schritt aus dem Laboratorium in den Fabrikraum gethan haben. In der ersten Auflage ihrer Tabellen aus dem Jahre 1888 führten Schultz und Julius 141 Azofarbstoffe auf; die obige Ziffer 212 bedeutet also einen Zuwachs von 50 % in weniger als 3 Jahren.

Den größten Anteil an diesem rapiden Wachstum haben die sogenannten „substantiven Baumwollfarbstoffe", welche die früher nur auf einige, ganz vereinzelte Fälle beschränkte, technisch höchst wichtige Eigenschaft besitzen, die Pflanzenfaser ohne Vermittelung einer „Beize" direkt zu färben. Diese Körper gehören durchweg zu den komplizierteren Gliedern der großen Azofamilie, welche mindestens 2, zuweilen auch 3 Azogruppen enthalten, und demgemäß dals Dis-, bezw. Trisazokörper bezeichnet werden. Die direkte Fixierbarkeit auf Baumwolle ist aber keineswegs allen Dis- oder Trisazofarbstoffen eigen, vielmehr erfordert dieselbe ganz bestimmte Voraussetzungen der chemischen Konstitution, welche bisher nur zum Teil sicher erkannt sind und auch im Laufe des letzten Jahres Gegenstand der Untersuchung waren. Vor allem kommen hier die Derivate des Benzidins und verwandter Diamine in Betracht, welche man erhält, wenn man diese Basen diazotiert und die so entstehenden, jetzt gewöhnlich als Tetrazoverbindungen bezeichneten Körper mit Aminen oder Phenolen, bezw. deren Sulfosäuren kombiniert. Der erste praktisch verwendete Farbstoff dieser Art ist das von Böttiger 1884 entdeckte Kongorot, welches in der angegebenen Weise aus Benzidin und Naphtionsäure erhalten wird:



$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.Cl \end{array}$$

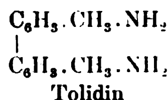
Benzidin Tetrazodiphenylchlorid

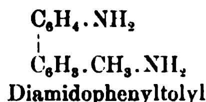
$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \end{array}$$

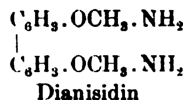
Kongorot.

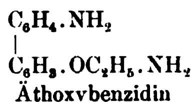
Der Grund für die große Ausdehnung, welche dieses Gebiet in wenigen Jahren gewonnen hat, liegt im Wesen des eigentümlichen Kombinationsprozesses, welcher hier der herrschende ist. Lassen sich schon aus einer kleinen Anzahl von Elementen verhältnismäßig viele Kombinationen bilden, so wächst deren Zahl ins ungemessene, wenn die Zahl der Elemente sich vergrößert. Dies ist aber auf dem Ge-

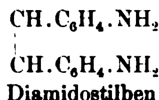
biete der Azofarbstoffe in ungewöhnlichem Grade der Fall. Zum Benzidin gesellte sich zunächst sein Homologon, das o-Tolidin, sowie unsymmetrische Diamine dieser Art; ferner eine ganze Anzahl ähnlich konstituierter Basen, von denen hier die folgenden als Beispiele aufgeführt sein mögen:

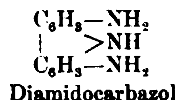


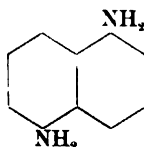












1.5-Naphtylendiamin

Noch viel größer als die Zahl der diazotierbaren Basen ist aber diejenige der Phenole und Amine und ihrer Sulfosäuren, welche als zweite Komponente von Azofarbstoffen Verwendung finden. Vor allem sind hier die Derivate des Naphtalins zu nennen. Von den beiden Naphtolen und den ihnen entsprechenden Naphtylaminen — α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtylamin — läßt sich eine ganz außerordentlich große Anzahl von Mono-, Di- und Trisulfosäuren ableiten, da die Isomerieverhältnisse hier selbstverständlich viel mannigfaltiger sind, als bei den einkernigen Benzolderivaten. Ein beträchtlicher Teil dieser theoretisch möglichen Verbindungen ist thatsächlich dargestellt und viele von ihnen haben zum Teil wichtige technische Verwendungen gefunden. P. Friedländer zählt im zweiten Teile seiner „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation“ auf:

13	Sulfosäuren	des	α-Naphtols,
9	„	„	β- „
15	„	„	α-Naphtylamins,
11	„	„	β- „

zusammen 48; zu ihnen kommt dann noch eine Anzahl von Sulfosäuren der Dioxynaphtaline und der Amidonaphtole.

Für eine rationelle Verwendung dieser zahlreichen Körper ist naturgemäß die Kenntnis ihrer Konstitution, bezw. der Stellung der

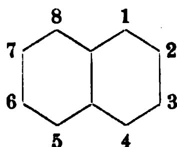
einzelnen Substituenten von Wichtigkeit, und dies umsomehr, als ja die Isomerie von großer Bedeutung für die Bildung der Azofarbstoffe und deren Eigenschaften ist. Auf empirischem Wege aufgefunden, boten sie indessen zunächst wenig Anhaltspunkte zur Beurteilung dieser Fragen. Aber durch eine Reihe ausgezeichneter Arbeiten ist allmählich Klarheit in dieses fast unübersehbare Gebiet gebracht worden. Neben Cleve, H. Erdmann, Witt und andern sind hier vor allen Armstrong und Wynne zu nennen, welche durch eine weitumfassende Untersuchung das Feld nach allen Richtungen in der Breite und Tiefe durchforscht haben[1]). Es kam in den meisten Fällen darauf an, die fraglichen Verbindungen in Naphtalinderivate von bekannter Konstitution überzuführen und zwar durch Reaktionen, welche sich ohne Atomverschiebung vollziehen. Als Endziele dieser Umsetzungen boten sich die Chlornaphthaline dar. Von Biderivaten dieser Art, $C_{10}H_6Cl_2$, läßt die Theorie zehn Isomere voraussehen, und diese sind jetzt alle dargestellt und nach Eigenschaften und Konstitution bestimmt. Ein gleiches gilt jetzt auch von dreizehn isomeren Trichlornaphthalinen, $C_{10}H_5Cl_3$. Der Ersatz der Amidogruppen durch Chlor erfolgte im allgemeinen durch die Sandmeyer'sche Reaktion — Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür —; Nitro-, Nitroso- und Hydroxylgruppen werden zunächst in Amidogruppen übergeführt, und darauf gleichfalls durch Chlor ersetzt. Der Austausch der Sulfogruppen gegen Chlor kann oft durch Destillation mit Phosphorpentachlorid bewirkt werden. Diese Reaktion wurde eine Zeit lang mit einigem Mißtrauen angesehen, weil man Grund zu der Annahme zu haben glaubte, daß dabei zuweilen Umlagerungen eintreten, eine Voraussetzung, welche aber näherer Prüfung nicht Stand hielt. Es sind auch die Verhältnisse für Umlagerungen sehr wenig günstig, da solche gewöhnlich nur in Folge von Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasserresten oder dergleichen erfolgen, Wasser aber bei der Phosphorpentachloridreaktion vollkommen ausgeschlossen ist. — Ist es erwünscht, die Amidgruppe einfach zu eliminieren, resp. durch Wasserstoff zu ersetzen, so wird in neuerer Zeit vielfach an Stelle der Grieß'schen Reaktion — Diazotieren und Einwirkung von Alkohol — die gelegentlich von Baeyer angegebene Methode benutzt, nach welcher die Diazoverbindung zunächst zu Hydrazin reduziert, und dieses dann mittels eines Kupferoxydsalzes oxydiert wird:



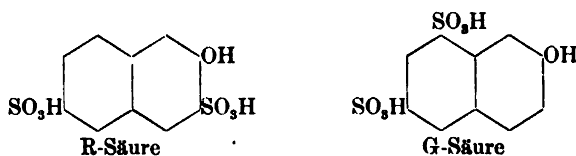
$$R.NH.NH_2 + 2CuO = RH + N_2 + H_2O + Cu_2O.$$

1) Diese Arbeiten dehnen sich naturgemäß über Jahre aus; sie wurden größtenteils in den Proc. chem. Soc. publiziert, ausführlichere Referate der letzten finden sich in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 653 ff.; 704 ff.

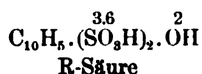
Für die **Nomenklatur** der Naphtalinderivate ist kürzlich von **Erdmann** die, zuerst von **Gräbe** benutzte Bezeichnungsweise wieder in Vorschlag gebracht worden, welche in dem folgenden Schema ihren Ausdruck findet:

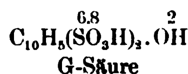


Sie ist einfacher und übersichtlicher als alle anderen und soll im nachstehenden ausschließlich benutzt werden. Die beiden technisch wichtigen β-Naphtoldisulfosäuren, deren Natriumsalze gewöhnlich kurz als R- und G-Salz bezeichnet werden:



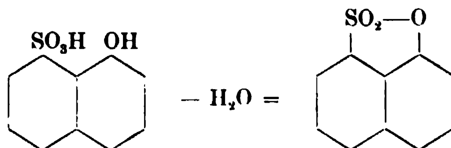
formulieren sich beispielsweise:





Von eigentümlichen, neuerdings für die Darstellung von Azofarbstoffen benutzten Verbindungen mögen hier noch kurz die folgenden erwähnt werden.

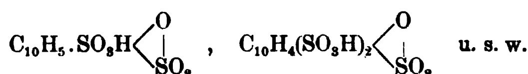
Die 1.8 oder Peristellung des Naphtalinkerns zeigt bekanntlich in hervorragendem Maße gewisse Eigenschaften der Orthostellung, z. B. die ausgesprochene Neigung zur inneren Anhydridbildung. Die **1.8-Naphtolsulfosäure** geht durch solche Wasserabspaltung in das sogenannte **Naphtosulton** über:



Der Namen des letzteren ist analog dem der ähnlich konstituierten Laktone gebildet[1]).

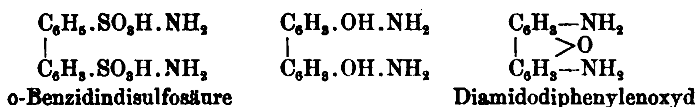
1) **Erdmann**, Lieb. Ann. (1888), **247**, 345.

Die Sulfosäuren dieser Verbindung

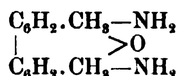


haben in neuerer Zeit mehrfach zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung gefunden.

Reduziert man die gewöhnliche m-Nitrobenzolsulfosäure zu der entsprechenden Hydrazoverbindung und unterwirft diese darauf der Benzidin-Umlagerung, so erhält man eine o-Benzidindisulfosäure, deren Sulfogruppen sich durch Erhitzen mit starker Natronlauge durch Hydroxylgruppen ersetzen lassen. Dabei findet aber Wasserabspaltung statt und es entsteht ein Diamidodiphenylenoxyd[1]):

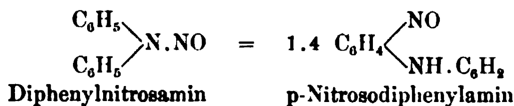


Dieser Körper ist ganz dem oben erwähnten Diamidokarbazol analog konstituiert, und kann, wie dieses zur Darstellung von Disazofarbstoffen benutzt werden. In neuester Zeit[2]) ist auch ein Homologes dieses Körpers, das Diamidoditoluylenoxyd



für den gleichen Zweck in Anwendung gekommen.

Wie O. Fischer und E. Hepp[3]) gefunden haben, erleiden die Nitrosamine der sekundären aromatischen Amine unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure eine bemerkenswerte Atomverschiebung, z. B.:

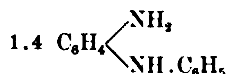


Wird letztere Verbindung in saurer Lösung reduziert, so geht sie in p-Amidodiphenylamin über:

1) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R. P. 48709 vom 24. März 1889.

2) Dieselben, D.R.P. 50140 vom 9. Mai 1889; 54154 vom 12. Mai 1889.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1886), **19**, 2991; Lieb. Ann. (1888), **243**, 272.



und diese Base kann diazotiert und dann nach einem Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M.[1]) als Komponente zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen.

Von Interesse für die Bereitung der Azokörper sind die Ergebnisse einer Untersuchung von R. Hirsch[2]) über die Beständigkeit von Diazoverbindungen in wässeriger Lösung. Zur Prüfung dieser Frage wurden einerseits äquivalente Lösungen von Anilin, o- und p-Toluidin, m-Xylidin und Sulfanilsäure in Salzsäure bereitet und diese diazotiert; andererseits eine gleichfalls der vorigen äquivalente, alkalische Lösung der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure. Mischt man die Diazolösungen mit der Naphtolsulfosäurelösung, so fällt momentan der betreffende Farbstoff aus, und man kann durch eine Art Titrierverfahren leicht ermitteln, wieviel von der Diazolösung zur Ausfällung eines bestimmten Volumens der Naphtolsulfosäurelösung erforderlich ist. Im Anfang der Versuchsreihe verbrauchten 25^{cc} der Naphtollösung je 25^{cc} der Diazolösungen; letztere blieben dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und wurden zuerst von Stunde zu Stunde untersucht. Dabei stellte sich eine sehr bedeutende Verschiedenheit der einzelnen Lösungen heraus. Die Sulfanilsäurelösung zeigte, wie dies nicht anders zu erwarten, eine sehr bedeutende Beständigkeit; aber die Lösung des p-Toluidins stand ihr kaum nach. Nach 24 Stunden erforderten 25^{cc} der Naphtollösung die folgenden Mengen der verschiedenen Diazolösungen:

Sulfanilsäure	Anilin	o-Toluidin	p-Toluidin	m-Xylidin
27^{cc}	50^{cc}	265^{cc}	27.8^{cc}	70^{cc}

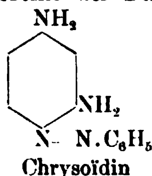
Der Eintritt der Methylygruppe in die Parastellung erteilt also dem Diazobenzol eine sehr bemerkenswerte Beständigkeit, während die Orthostellung der Methylygruppe in hohem Grade die Beständigkeit vermindert. — Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Überraschende Thatsachen ermittelte O. N. Witt[3]) über das Verhalten des β-Naphtohydrochinons und seiner Sulfosäure:

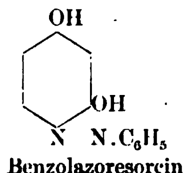


1) D. R. P. 58688 vom 12. Dez. 1890.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 324.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 3154.

gegen Diazoverbindungen. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Bildung von Diamido- und Dioxyazokörpern durch das Griess'sche „Chrysoïdingesetz“ beherrscht, nach welchem nur Metadiamine, bezw. Metadioxybenzole der Kombination mit Diazokörpern fähig sind. Es steht dies in Zusammenhang mit dem weiteren Erfahrungssatze, daß der Eingriff der Diazogruppe stets nur in o- oder p-Stellung zu den bereits vorhandenen OH- oder NH_2-Gruppen erfolgt, wie es beispielsweise bei den Azoderivaten des m-Phenylendiamins und des Resorcins der Fall ist:



Chrysoïdin

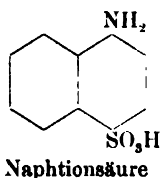


Benzolazoresorcin

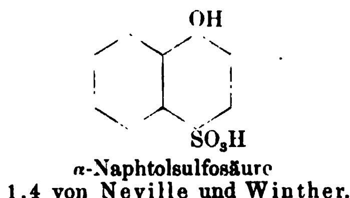
Bei o- oder p-Diaminen der Dioxybenzole würde der Eintritt eines Diazorestes notwendig zu einer Metastellung gegenüber einer der NH_2- oder OH-Gruppen führen, und ein solcher schien nach den bisherigen Erfahrungen als unmöglich.

Witt hat nun gefunden, daß das β-Naphtohydrochinon und seine Sulfosäure, entgegen dem Griess'schen Gesetze, sich mit Diazokörpern zu ausgezeicheten Azofarbstoffen kombinieren lässt, welche schon vor längerer Zeit patentiert wurden.[1]) Entsprechend der Orthostellung der beiden Hydroxylgruppen haben sie die Eigenschaft, Metallbeizen zu färben. Ihre Existenzfähigkeit ist aber ein neuer Beweis für die, oft konstatierte Thatsache, daß die in der Benzolreihe gemachten Erfahrungen durchaus nicht immer eo ipso auch auf die Naphtalinreihe übertragen werden können.

Weiter haben O. N. Witt und H. Kaufmann[2]) die α-Naphtolsulfosäure von Neville und Winther einer näheren Untersuchung unterworfen. Unter den verschiedenen Sulfosäuren des α-Naphtols ist diese für die Technik am wichtigsten geworden, weil sich von ihr eine ganze Anzahl wertvoller Farbstoffe ableitet. Diese Säure entspricht in ihrer Konstitution der Naphtionsäure, sie ist wie diese ein 1.4 Körper:



Naphtionsäure



α-Naphtolsulfosäure
1.4 von Neville und Winther.

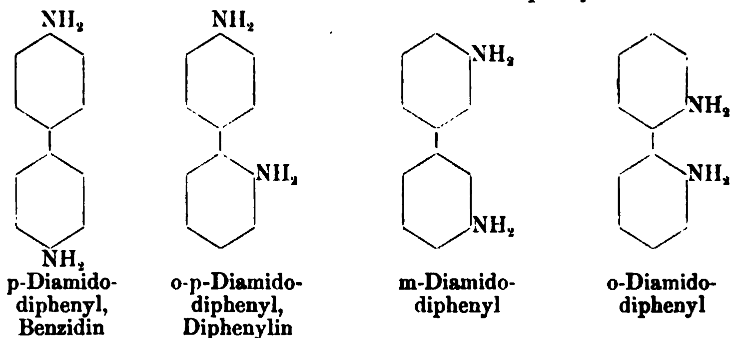
1) D. R. P. 49872 vom 30. Mai 1889; 49979 vom 3. Febr. 1889.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), 24, 3157.

In der Technik wird sie auch aus der Naphtionsäure dargestellt und zwar entweder durch Diazotieren und Aufkochen der Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch Verschmelzen mit Aetznatron. In letzterem Falle wird die Amidogruppe als NH_3 abgespalten. Die nach beiden Methoden dargestellten Produkte zeigen indessen so grosse Verschiedenheiten, daß man an ihrer Identität zweifeln könnte. Die genaue Untersuchung hat nun ergeben, daß diese Abweichungen auf der Anwesenheit fremder Beimengungen beruhen, und daß sie bei sorgfältiger Reinigung verschwinden, womit also die Zweifel an der Natur dieses technisch wichtigen Körpers beseitigt sind. — Salpetrige Säure führt die 1.4 Naphtolsulfosäure in eine Nitrosoverbindung über, welche schon oben (S. 414) erwähnt wurde.

Für die Gewinnung von Sulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe verdient ein von L. Gattermann[1]) angegebener Kunstgriff kurze Erwähnung. Wie er selbst anführt, ist derselbe den Farbentechnikern bekannt, und schon in verschiedenen Fällen zu Trennungsoperationen verwendet worden. Er beruht darauf, daß manche Sulfosäuren in Form ihrer Natronsalze krystallinisch abgeschieden werden, wenn man in das, mit Wasser angemessen verdünnte Sulfurirungsgemisch Kochsalz bis zur Sättigung einträgt. Gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren, nach welchem die Sulfosäure zunächst als Barium- oder Bleisalze, technisch meist als Calciumsalze von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und dann in Natronsalze übergeführt werden, hat diese Methode den Vorzug grösserer Einfachheit; für die Technik dürfte auch noch der Umstand ins Gewicht fallen, daß sie die immer kostspielige Verdampfung grosser Wassermassen vermeidet.

Eingehende Untersuchungen über Benzidin und seine Derivate führte E. Täuber, z. Th. in Verbindung mit R. Löwenherz aus.[2])

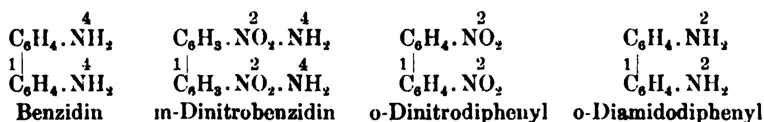
Ausgehend vom Benzidin oder p-Diamidodiphenyl, gelangte er zu einem neuen Isomeren desselben, dem o-Diamidodiphenyl, wodurch die Zahl der nun bekannten Diamidodiphenyle auf 4 steigt:



p-Diamido-diphenyl, Benzidin — o-p-Diamido-diphenyl, Diphenylin — m-Diamido-diphenyl — o-Diamido-diphenyl

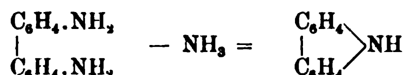
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 2121.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 197. 1033. 2597. 3081. 3883.

Die neue Base wurde aus dem, durch Nitrieren des Benzidins gewonnenen Dinitrobenzidin erhalten, indem zunächst die Amidogruppen desselben durch Diazotieren eliminiert und dann die Nitrogruppen reduziert wurden:

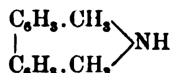


Wie seine Isomeren, lässt sich auch das o-Diamododiphenyl. nach Überführung in die entsprechende Tetrazoverbindung, mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen kondensieren. Dieselben zeigen aber keine merkliche Affinität zur ungebeizten Pflanzenfaser, und das Benzidin ist bisher noch das einzige der isomeren Diamidodiphenyle, welches zur Darstellung brauchbarer substantiver Baumwollfarbstoffe führt. Zwar das m-Diamidodiphenyl gibt Azofarbstoffe, welche die Pflanzenfaser direkt anfärben, sie stehen aber in dieser Fähigkeit den entsprechenden Benzidinderivaten so sehr nach, daß an eine technische Verwendung dieser Farbstoffe nicht zu denken ist[1]).

Wird das o-Diamidodiphenyl mit Salzsäure auf 200 ° erhitzt, so geht es fast quantitativ in Carbazol über.



Analoge Ergebnisse wurden mit Derivaten des Tolidins erhalten, und führten zu einem Dimethylcarbazol

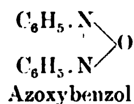


Sehr bemerkenswerte Resultate ergab die nähere Untersuchung des oben erwähnten o-Dinitrodiphenyls. Wie Nitrobenzol bei alkalischer Reduktion Azobenzol liefert, so wird das o-Dinitrodiphenyl unter analogen Verhältnissen in einen Azokörper übergeführt, welcher den Namen Diphenylenazon oder kürzer Phenazon erhalten hat:

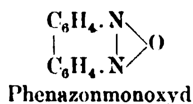


1) Brunner u. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1887), **20**, 1029.

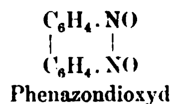
Als Zwischenprodukt der Reaktion konnte ein dem Azoxybenzol entsprechendes Monoxyd und ein Dioxyd des Diphenylenazons isoliert werden:



Azoxybenzol

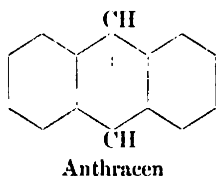


Phenazonmonoxyd

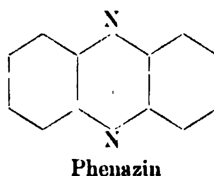


Phenazondioxyd

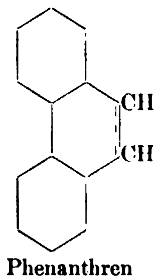
Das Phenazon läßt sich mit dem Phenanthren vergleichen, ebenso wie sich das Phenazin, die Muttersubstanz der Safranin- und Eurhodin-Gruppe, dem Anthracen an die Steite stellt:



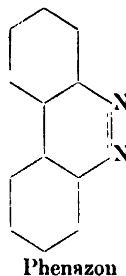
Anthracen



Phenazin

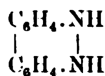


Phenanthren

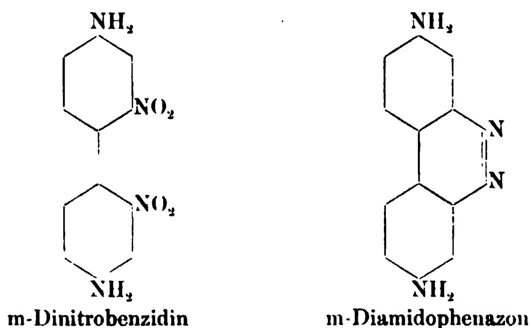


Phenazon

Das Phenazon wird aus dem o-Dinitrodiphenyl durch Einwirkung von Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung erhalten. Es bildet hell grünlich gelbe Prismen oder Nadeln von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und besitzt schwach basische Eigenschaften: dampft man die salzsaure Lösung ein, so entweicht alle Salzsäure, und die Base bleibt als solche zurück. Im Gegensatze zum Phenazin ist das Phenazon mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Phenazin löst sich in conc. Schwefelsäure mit blutroter, Phenazon mit schwefelgelber Farbe. Phenazin schmilzt bei 171 ^{0}, Phenazon bei 156 ^{0}. Durch Zinkstaub und Salzsäure wird letzteres in Diphenylenhydrazon



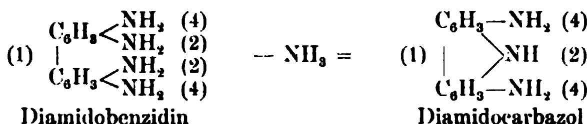
überführt. — Ein Diamidophenazon entsteht durch energische Reduktion des m-Dinitrobenzidins (s. o.):



m-Dinitrobenzidin m-Diamidophenazon

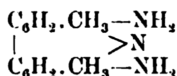
Dieser Körper ist ein basischer Farbstoff, welcher tannierte Baumwolle mit der grünlich-grauen Farbe seiner zweisäurigen Salze anfärbt. In seiner Konstitution entspricht er dem, dem Chrysoïdin isomeren, symmetrischen Diamidoazobenzol $\overset{4}{N}H_2 . C_6H_4 . \overset{1}{N}—\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{N}H_2$.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen gelangte E. Täuber [1]) auch zu einem Diamidocarbazol, dessen Tetrazoverbindung kräftige Baumwoll-Azofarbstoffe liefert. Den Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Base bildete das oben bereits formulierte sogen. m-Dinitrobenzidin. Durch Amidierung wird aus diesem ein Diamidobenzidin erhalten, welches beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck Ammoniak abspaltet:



Diamidobenzidin Diamidocarbazol

Auch ein Diamidomethylcarbazol



wurde dargestellt, welches ebenfalls zu Disazofarbstoffen führt.

Ein Diamidocarbazol ist oben bereits erwähnt worden; es dient zur Darstellung des „Carbazol-Gelb" [2]) und wird durch

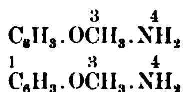
1) D. R. P. 58165 vom 2. Nov. 1890.
2) Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 46438 vom 23. Aug. 1888.

Nitrieren des Carbazols und darauf folgendes Amidieren erhalten. Nach den vorliegenden Angaben sind die beiden Basen verschieden, und der aus Carbazol erhaltenen käme hiernach eine von der obigen abweichende Konstitution zu. Dies ist aber ziemlich auffallend, da diese Base gleichfalls kräftige substantive Baumwollazofarbstoffe giebt, was nach den bisherigen Erfahrungen auch für sie auf die Parastellung der beiden Amidgruppen zur Diphenylbindung schließen lassen sollte.

Einen sehr bemerkenswerten Einfluß auf die Fähigkeit des Benzidins zur Bildung von Disazofarbstoffen übt der Eintritt substituierender Gruppen. Von den beiden isomeren Tolidinen



ist das erste ohne technische Wichtigkeit, während das o-Tolidin in seiner Bedeutung dem Benzidin noch überlegen ist. Es giebt eine grosse Reihe ausgezeichneter, die Baumwolle direkt färbender Kombinationen; das m-Tolidin dagegen giebt nur Wollfarbstoffe, welche zur Pflanzenfaser keine Anziehung zeigen. — Ähnlich verhält es sich mit der Einführung alkylierter Wasserreste. Das o-Dianisidin



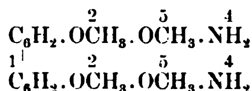
dient, wie das o-Tolidin, zur Darstellung einer ganzen Reihe wichtiger Baumwollfarbstoffe, während ein Isomeres desselben keine Anwendung in der Technik gefunden hat.

Der Eintritt von Alkoholradikalen oder Äthergruppen in das Molekül des Benzidins übt also, wie das Beispiel des m-Tolidins zeigt, einen störenden Einfluss auf die Fähigkeit zur Bildung substantiver Baumwollfarbstoffe, wenn er in der Metastellung zu den Amidgruppen, resp. in der Orthostellung zur Diphenylbindung erfolgt; im umgekehrten Falle werden die fraglichen Eigenschaften des Benzidins durch den Substitutionsvorgang meist sogar noch erhöht. In einer auf diesen Gegenstand bezüglichen Arbeit weisen R. Brasch und G. Freyss [1]) zunächst auf einige weitere Erfahrungen dieser Art hin. Die beiden Körper

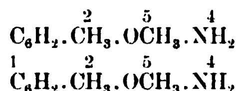


1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1958.

liefern nur schlecht ziehende Farbstoffe, während das dem zweiten von ihnen analoge

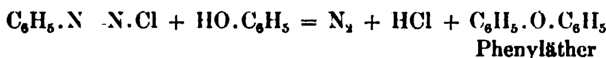


mit der 1.4-Naphtolsulfosäure ein dem Benzoazurin aus derselben Sulfosäure und dem o-Dianisidin ähnlichen, blauen Farbstoff giebt. Die Genannten haben nun die Verbindung



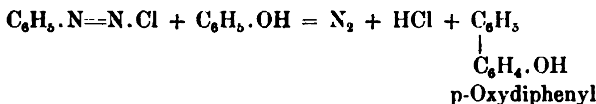
dargestellt und gefunden, daß die mittels derselben dargestellten Azofarbstoffe so gut wie keine Affinität zur vegetabilischen Faser haben, während sie sich auf Wolle und Seide gut fixieren lassen. — Dies sind einige, bisher noch wenig zahlreiche Anhaltpunkte zur Beurteilung des Einflusses, welchen die Isomerie auf die Eigenschaften der Disazokörper ausübt. Sie schließen sich den oben angeführten Erfahrungen über die isomeren Diamidodiphenyle an, und werden ohne Frage im Laufe der Zeit noch wesentlich erweitert werden, was nötig ist, wenn sie zu allgemeineren Gesichtspunkten führen sollen.

Eigentümliche, dem Benzidin analoge Derivate des Triphenyls erhielt R. Hirsch[1]). Werden wässerige Diazolösungen mit Phenol durchgeschüttelt, so lösen sich die Diazokörper in demselben auf. Diese Lösungen zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Stickstoffentwickelung, wobei verschiedene, z. T. isomere Reaktionsprodukte entstehen, z. B.:



$$C_6H_5.N{=}N.Cl + HO.C_6H_5 = N_2 + HCl + C_6H_5.O.C_6H_5$$

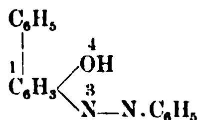
Phenyläther



$$C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_5.OH = N_2 + HCl + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4.OH \end{matrix}$$

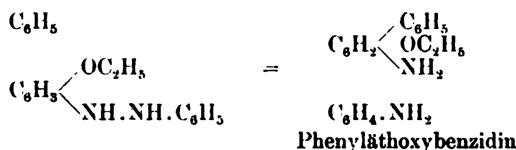
p-Oxydiphenyl

Die letztere Verbindung kombiniert sich nun mit Diazobenzolchlorid zu einem o-Oxyazokörper:



1) D. R. P. 58001 vom 10. Juni 1890; 58295 vom 29. Aug. 1890.

Wird dieser alkyliert und darauf der Reduktion unterworfen, so entsteht zunächst ein Hydrazokörper, welcher dann wieder die Benzidinumlagerung erfährt:



Phenyläthoxybenzidin

Auf analoge Art sind auch noch andere Alkyloxydiamidotriphenyle erhalten worden. Sie geben mit Naphtylaminsulfosäure Kombinationen, welche ungebeizte Baumwolle gelbstichiger färben, als die entsprechenden Benzidinderivate.

Eine Reihe für Färberei und Stoffdruck wichtiger Farbstoffe erhielten die Farbenfabriken Fr. Bayer & Co.[1]). Die ersten derselben wurden mittels der Amidosalicylsäure, $C_6H_3.COOH.OH.NH_2$, und ähnlich konstituierter Amido-o-Oxycarbonsäuren dargestellt, indem man diese Säuren diazotierte, sie dann mit α-Naphtylamin kombinierte, den so gewonnenen Amidoazokörper



$$C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}OOH.N{=}N.C_{10}H_6.\overset{\alpha}{N}H_2$$

von neuem diazotierte, und ihn weiter mit den gewöhnlichen Komponenten kuppelte, z. B.:



$$C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}OOH.N{=}N.C_{10}H_6.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2$$

Die praktischen Vorzüge dieser Disazofarbstoffe beruhen auf ihrer Fähigkeit, mit Metallbeizen, insbesondere mit Chrom sehr widerstandsfähige Lacke zu bilden. Auf Grund der z. T. auch in diesem Berichte entwickelten Erfahrungen war zuerst angenommen worden, daß die Orthostellung der Carboxyl- und Hydroxylgruppe die Ursache dieser Erscheinung sei. Diese Annahme erwies sich später als irrig, mindestens als zu weit gehend, da auch die Amido-p-Oxybenzoësäure, $C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{4}{C}OOH.NH_2$, ähnliche, beizenziehende Disazofarbstoffe ergab. Immerhin ist deren Färbevermögen etwas schwächer, als das der entsprechenden Salicylsäurederivate. Man muß aber annehmen, daß die Verwandtschaft zu den Metallbeizen bei diesen Körpern wesentlich durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe bedingt ist, und in der That erwiesen sich schließlich

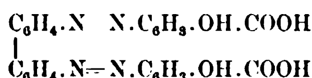
1) D. R. P. 51504 vom 28. März 1889; 55649 vom 21. Mai 1889; 58271 vom 10. Nov. 1889; 58415 vom 24. Mai 1889; 59081 vom 21. Mai 1889; 60494 vom 30. Nov. 1890; 60500 vom 15. März 1891.

auch die **Amidobenzoësäuren**, $C_6H_4.COOH.NH_2$, befähigt, Farbstoffe zu geben, welche mit Chromsalz gedruckt, sich echt fixieren, z. B.:

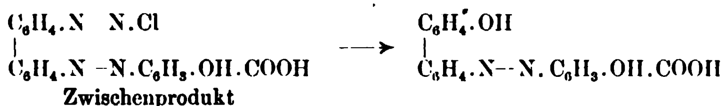


Dieser, aus der Kombination mit der sogenannten β-Naphtolsulfosäure F. hervorgehende Körper giebt blauschwarze Färbungen. Es lassen sich aber durch Anwendung anderer Komponenten sehr mannigfaltige braune, violette und andere Töne erzielen. — Auch **Amidophtalsäure**, $C_6H_3(COOH)_2NH_2$, giebt bei analogen Reaktionen ähnliche Farbstoffe, welche sich gleichfalls mit Chromsalzen zu beständigen Lacken verbinden.

Eine andere Klasse **beizenziehender Azofarbstoffe** erhielten die **Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.** auf folgende Art[1]). Diazotiert man **Benzidin** und kombiniert die erhaltene Tetrazoverbindung mit 2 Mol. **Salicylsäure**, so entsteht das **Chrysamin**[2]):



Wendet man nur 1 Molekül Salicylsäure an, so bildet sich ein Zwischenprodukt, welches noch eine Diazogruppe enthält, und welches durch Kochen seiner Lösungen diese Gruppe gegen Hydroxyl austauscht:



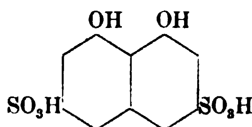
Durch diese Reaktion, welche auf eine ganze Anzahl analoger Fälle ausgedehnt werden kann, entstehen wertvolle, meist gelbe Farbstoffe, welche in Färberei und Zeugdruck analoge Anwendungen wie die Alizarinfarben finden können und welche sich vor den Chrysaminen durch bedeutend größere Echtheit auszeichnen.

Beizenziehende Trisazofarbstoffe erhielt ferner die **Bad. Anilin- und Sodafabrik**[3]) durch Diazotieren von **Fuchsin** und Kombination mit **Salicylsäure** oder **o-Kresotinsäure**; s. darüber in dem Abschnitt: Di- und Triphenylmethan-Farbstoffe, S. 459.

Zu den beizenziehenden Azokörpern gehört auch eine Gruppe neuer Farbstoffe, welche die **Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning** in Höchst a/M. seit einiger Zeit unter dem Namen

1) D. R. P. 60373 vom 26. Mai 1891.
2) Fr. Bayer & Co., D. R. P. 31658 vom 14. Juni 1884; 44497 vom 23. April 1887.
3) D. R. P. 58893 vom 12. Okt. 1890.

Chromotrope eingeführt haben[1]). Dieselben färben Wolle für sich in saurem Bade scharlach- oder bordeauxrot; wird aber die gefärbte Faser nachträglich mit einem Metallsalz behandelt, so wird die Basis des letzteren durch den Farbstoff fixiert und dadurch eine durchgreifende Veränderung der Farbe bewirkt. So geht das, mit „Chromotrop 2 R" erzeugte Scharlachrot durch Kupfersulfat in Dunkelrot, durch Alaun in Bordeauxrot, durch Chromalaun in „Prune" und mit Kaliumdichromat in Violettschwarz über. Die so erzeugten Färbungen sind von bedeutender Echtheit. — Zur Darstellung der Chromotrope dient eine neue Dioxynaphtalindisulfosäure, welche in dem Laboratorium der Höchster Farbwerke entdeckt und mit dem Namen Chromotropsäure belegt worden ist. In einer bezüglichen Patentanmeldung[2]) wurden über dieselbe eingehende Mitteilungen gemacht und ihre Konstitution durch die Formel



ausgedrückt. Zu ihrer Darstellung dient die oben (S. 418 f.) erwähnte Naphtosulfondisulfosäure, welche zu diesem Zwecke mit Ätzalkali verschmolzen wird.

Offenbar sind die beiden, in der Peristellung (1,8) befindlichen Hydroxylgruppen die Träger der besonderen Eigenschaften, welche die, mittels der Chromotropsäure erzeugten Azofarbstoffe auszeichnen. Zeigen ja die Periverbindungen der Naphtalinreihe die, an den Orthoderivaten des Benzols konstatierten Eigentümlichkeiten zuweilen in noch höherem Grade als diese selbst; und ähnliches gilt offenbar von der Verwandtschaft der Dioxykörper zu den metallischen Beizen.

Hinsichtlich der technischen Verwendung der Azofarbstoffe ist noch des Umstandes zu gedenken, daß seit mehreren Jahren vielfach Methoden in Vorschlag gebracht wurden, um Azofarben aus ihren Komponenten direkt auf der Textilfaser zu erzeugen und dadurch besondere Färbeeffekte zu erzielen. Auch das Jahr 1891 hat mehrere Neuerungen auf diesem Gebiete gebracht; doch wollen wir uns ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand für das nächste Jahr versparen.

Auch eine Reihe wichtiger Untersuchungen über Bildung, Reaktionen und Konstitution der Azofarbstoffe ist im verflossenen Jahre zu verzeichnen.

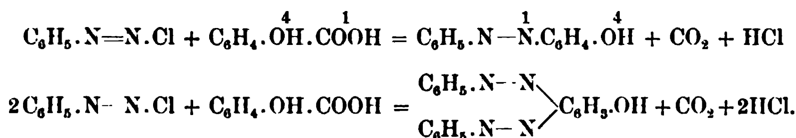
Wie nun durch eine sehr grosse Zahl von Erfahrungen festge-

1) A. Lehne's Färberzeitung 1890—91, 145. 191. 201.
2) K. 7853 vom 10. Mai 1890.

stellt ist, findet die Vereinigung von Diazokörpern mit Aminen und Phenolen stets in erster Linie so statt, dass der Diazorest in die Parastellung zur Amid- oder Hydroxylgruppe tritt. Ist diese besetzt, so erfolgt im allgemeinen der Eingriff in der Orthostellung. Letztere Reaktion vollzieht sich aber keineswegs immer mit gleicher Leichtigkeit; in der Naphtalinreihe leichter als in der Benzolreihe. Ein interessanter Beitrag zur Beurteilung dieser Verhältnisse knüpft sich an die Reaktionen der 3 Oxybenzoësäuren. Die o- und m-Oxybenzoësäure kombinieren sich — da bei ihnen die p-Stellung frei ist — in ganz normaler Weise mit Diazokörpern:



p-Oxybenzoësäure reagiert scheinbar in ganz entsprechender Weise, was vor mehreren Jahren P. Griess zu der Folgerung führte, daß sie zur Bildung von Körpern $R.N{=}N.C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{4}{C}OOH.$ befähigt sei.[1]) Nach allen Analogieen mußte man annehmen, daß in diesem Falle ein o-Oxyazofarbstoff gebildet werde. — Nun hat aber neuerdings H. Limpricht[2]) und fast gleichzeitig v. Kostanecki und Zibell[3]) gezeigt, daß die Reaktion zwischen p-Oxybenzoësäure und Diazokörpern thatsächlich einen ganz andern Verlauf nimmt. Der Diazorest erzwingt sich gewissermaßen die Parastellung, indem er die daselbst befindliche Carboxylgruppe verdrängt: unter Abspaltung von Kohlensäure bildet sich gewöhnliches p-Oxyazobenzol, neben etwas Benzoldisazophenol:



$$C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_4.\overset{4}{O}H.\overset{1}{C}OOH = C_6H_5.N{-}\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{O}H + CO_2 + HCl$$

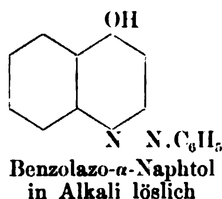
$$2C_6H_5.N{-}N.Cl + C_6H_4.OH.COOH = \begin{matrix} C_6H_5.N{-}N \\ C_6H_5.N{-}N \end{matrix}\!\!>C_6H_3.OH + CO_2 + 2HCl.$$

Diese Thatsache zeigt, wie groß die Neigung der eigentlichen Benzolderivate ist, den Diazorest in der Parastellung zu vorhandenen OH- oder NH_2-Gruppen aufzunehmen. Ist diese Stelle besetzt, so hängt der weitere Verlauf der Reaktion offenbar wesentlich von der Natur des daselbst befindlichen Substituenten ab: eine Methylgruppe,

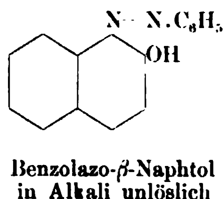
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884), **17**, 338.
2) Lieb. Ann. (1891) **263**, 236.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1695.

welche im Benzolkern sehr fest gebunden ist, zwingt den Diazorest in die Orthostellung, wie die Bildung des p-Azoamidotoluols, $C_7H_7.N{=}\overset{2}{N}.C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{1}{N}H_2$ beweist. Die in Parastellung befindliche Sulfogruppe scheint den Eintritt des Diazorestes zu verhindern, da unzweifelhafte Azofarbstoffe aus der Sulfanilsäure, $C_6H_4.\overset{1}{S}O_3H.\overset{4}{N}H_2$ durch Kombination mit Diazokörpern bisher nicht erhalten werden konnten — ganz im Gegensatze zu der analog konstituierten Naphtionsäure, $C_{10}H_6.\overset{1}{S}O_3H.\overset{4}{N}H_2$, welche solche Kombinationen mit besonderer Leichtigkeit eingeht. Die, neben einem Hydroxyl nur lose gebundene Carboxylgruppe aber räumt dem Diazoreste die Parastellung und wird in Form von Kohlensäure abgespalten.

Die Frage nach der Konstitution der o-Azofarbstoffe, welche seit einer Reihe von Jahren Gegenstand lebhafter Diskusionen war, ist auch im verflossenen Jahre mehrfach bearbeitet worden. Den Ausgangspunkt dieser Erörterungen bildeten wesentlich 2 Thatsachen. Erstens die, von Liebermann[1]) mitgeteilte und näher untersuchte Beobachtung Pfaff's, daß den, vom β-Naphtol sich ableitenden Azofarbstoffen, im Gegensatze zu anderen Oxyazokörpern, saure Eigenschaften abgehen, während die isomeren Derivate des α-Naphtols sich in dieser Hinsicht normal verhalten:

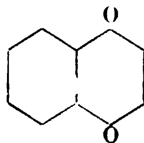


Benzolazo-α-Naphtol
in Alkali löslich



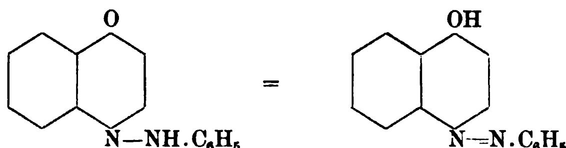
Benzolazo-β-Naphtol
in Alkali unlöslich

Zweitens die Ergebnisse, zu denen bald darauf Zincke und Bindewald[2]) bei der Untersuchung der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden Naphtochinone geführt wurden. Sie fanden, daß das α-Naphtochinon



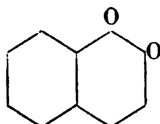
hierbei ein Hydrazon liefert, welches sich in allen Stücken als identisch mit dem Benzolazo-α-Naphtol erwies:

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1883), **16**, 2858.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884), **17**, 3026.

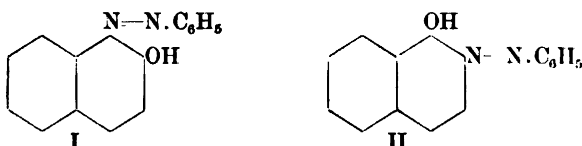


eine Thatsache, welche an die von H. Goldschmidt aufgefundene Identität der Chinonoxime mit den Nitrosophenolen erinnert. — Notwendig muß bei einer der beiden Reaktionen eine Umlagerung stattfinden, und die Entscheidung kann in diesem Falle nicht zweifelhaft sein: sie fällt zu gunsten der Azoformel, welche allein die sauren Eigenschaften des Benzolazo-α-Naphtols erklärt und die Umlagerung erfolgt also bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf das α-Naphtochinon.

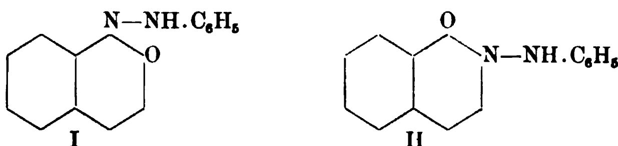
In der β-Reihe ergab sich auffallenderweise keine Identität der beiden Körper: β-Naphtochinon



liefert ein Hydrazin, welches dem Benzolazo-βNaphtol zwar sehr ähnlich, zweifellos aber davon verschieden ist. Dies hat indessen seinen Grund nur in einer Stellungsisomerie, welche bei den entsprechenden Verbindungen der α-Reihe ausgeschlossen ist. Sind beide Körper wahre Azoverbindungen, so haben sie die Formeln:



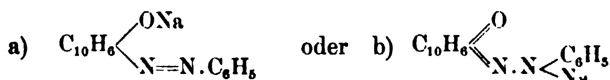
Sind sie dagegen beide Hydrazone, so sind sie zu formulieren:



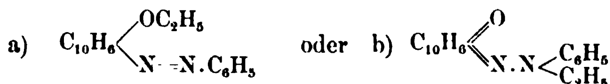
Eine der beiden Formeln I kommt dem Benzolazo-β-Naphtol zu, während eine der beiden Formeln II dem Hydrazon des β-Naphtochinons zugeschrieben werden muß. Die Untersuchung

der Reduktionsprodukte beider Körper läßt hierüber keinen Zweifel[1]). Die Alkaliunlöslichkeit spricht mit einiger Wahrscheinlichkeit für die Hydrazonformel; es ist übrigens auch von Liebermann, Zincke u. a. noch eine andere Annahme über die Konstitution dieser Verbindungen gemacht worden.

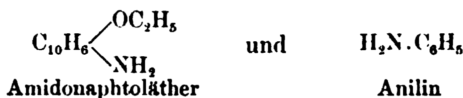
Im verflossenen Jahre nun haben zunächst Nölting und Grandmougin[2]) die Frage für die aus Phenylhydrazin und β-Naphtochinon entstehende Verbindung zu lösen gesucht. Es gelang ihnen, mittels Natriummethylat oder Äthylat eine Natriumverbindung derselben zu erhalten, welche, je nachdem man die Azo- oder Hydrazonformel annimmt,



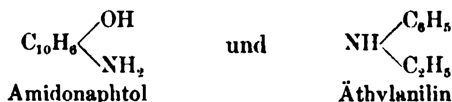
zu schreiben ist. Sie wurde durch Austausch des Natriums gegen C_2H_5 in den Äthyläther übergeführt:



Der Körper a mußte nun bei der Reduktion geben:



b dagegen:

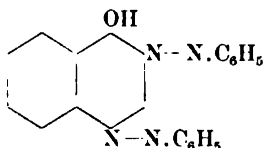


Der Versuch sprach für die Formel a, denn es wurde bei der Reduktion Anilin, ohne eine Spur von Äthylanilin erhalten. — Hiernach wäre der Körper aus Phenylhydrazin und β-Naphtochinon, entgegen seiner Bildung, eine Azoverbindung.

Noch entscheidender erscheint den genannten Chemikern ein von ihnen angestellter Versuch, welcher die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das β-Naphthochinonhydrazon zum Gegenstande hat. Nach ihrer Ansicht sollte dieser Körper, wenn er in Wahrheit

1) Zincke & Rathgen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1886), **19**, 2482.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891). **24**, 1592, 1597.

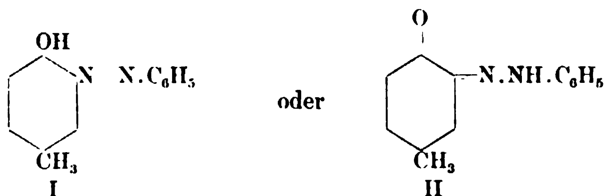
ein Hydrazon ist, mit Diazobenzolchlorid gar nicht reagieren; ist er dagegen ein o-Azofarbstoff, so müßte er sich damit verbinden zu Benzoldisazo-α-Naphtol:



Eine solche Verbindung entsteht nun in der That, und wurde mit der durch Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf α-Naphtol zu erhaltenden identifiziert. Nun vereinigen sich allerdings im allgemeinen Diazokörper nur mit Phenolen und Aminen, und man kann daher dem Schlusse, daß die Verbindungsfähigkeit des β-Naphtochinonhydrazons mit Diazobenzolchlorid auf die Anwesenheit einer OH-Gruppe in dem genannten Hydrazon hindeutet, eine gewisse Berechtigung nicht absprechen. Indessen ist doch zu erwägen, daß man derartigen Analogieen auch keine durchschlagende Beweiskraft zuschreiben darf, und am wenigsten dann, wenn es sich um Verbindungen handelt, welche gerade dadurch Anlaß zur Erörterung geben, daß sie in ihrem Verhalten von den gewohnten Analogien abweichen.

In der That kommt H. Goldschmidt[1]) auf Grund von Versuchen, die er in Gemeinschaft mit H. Brubacher anstellte, gerade zu dem entgegengesetzten Schluß. Bei diesen Versuchen wurden die Acetyl- und Benzoylderivate der o-Oxyazokörper mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung reduziert. In einzelnen Fällen konnte hierbei nur eine Addition von Wasserstoff unter Bildung der entsprechenden Hydrazokörper erzielt werden; in anderen Fällen aber wurde das Molekül gespalten und es sollte aus den Spaltungsprodukten auf die Natur der fraglichen Körper geschlossen werden.

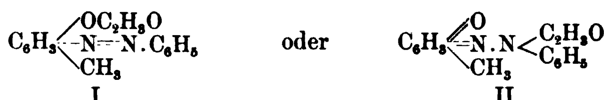
Das Benzolazo-p-Kresol ist entweder:



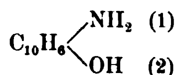
Dem Acetat, welches durch Kochen des Farbstoffes mit

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 2300.

Essigsäureanhydrid erhalten wird, kommt daher eine der beiden Formeln zu:

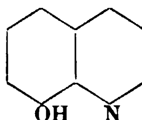


Durch Reduktion wurde es gespalten in Acetanilid, $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ und Amido-p-Kresol, $C_6H_3.CH_3.OH.NH_2$, ein Ergebnis, welches freilich mit der Hydrazonformel II. besser paßt als mit der Azoformel I. — Die Acetyl- und Benzoylderivate des Benzolazo-β-Naphtols gaben ganz analoge Resultate. So wurde aus ihnen durch reduzierende Spaltung, neben α-Amido-β-Naphtol,



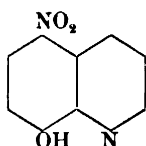
gleichfalls Acetanilid bezw. Benzanilid, $C_6H_5.NH.C_7H_5O$ erhalten [1]).

Wenn bei diesen Versuchen Atomverschiebungen ausgeschlossen sind, so sind sie allerdings beweisend. H. Goldschmidt kommt nach eingehender Erörterung zu dem Schlusse, daß dem so sei. Ja er nimmt sogar auf Grund von Reduktionsversuchen, denen er das Acetat des p-Toluolazophenols, $C_6H_4.\overset{4}{C}H_3.\overset{1}{N}{=}\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{O}H$ unterwarf, auch für die Para-Oxyazokörper die Hydrazonformel in Anspruch. Für letztere Annahme, welche mit der Alkalilöslichkeit kaum vereinbar erscheint, liegen aber gewiss keine plausiblen Gründe vor; und hinsichtlich der o-Verbindungen dürfte die Frage auch jetzt noch nicht als geschlossen angesehen werden. Die entgegengesetzte Auffassung hat denn auch in St. v. Kostanecki [2]) noch einen Vertreter gefunden. Wie oben bereits eingehend entwickelt, ist das o-Oxychinolin

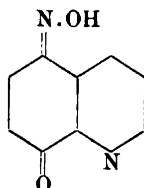


ein beizenziehender Farbstoff. Auch diejenigen seiner Derivate, in welchen das zum Stickstoff in o-Stellung befindliche Hydroxyl unverändert geblieben ist, besitzen die Fähigkeit, sich mit Metalloxyden auf der Baumwollfaser fixieren zu lassen; sie büßen sie aber ein, wenn z. B. an die Stelle des OH ein Chinonsauerstoffatom getreten ist:

1) s. auch R. Meldola u. G. Morgan, Proc. Chem. soc. **62**, 4.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 3976.



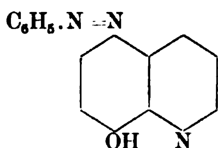
ana-Nitro-o-Oxychinolin
färbt

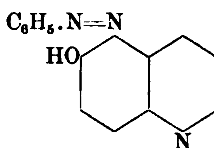


ana-Nitroso-o-Oxychinolin
färbt nicht

Durch gemeinsam mit S. Ganelin angestellte Versuche hat v. Kostanecki nun zunächst den Nachweis geführt, daß die Oxyazoderivate der Chinolinreihe hinsichtlich ihrer Fähigkeit, sich mit Metallbeizen zu verbinden, denselben Gesetzen folgen, welche sonst für diese Erscheinungen gelten.

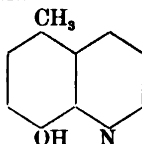
Von den beiden isomeren Körpern



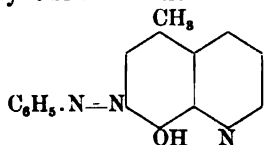


ist der erste — ein Derivat des o-Oxychinolins — beizenfärbend; der zweite aber, welcher sich vom p-Oxychinolin ableitet, entbehrt dieser Eigenschaft.

Es wurde nun das m-Benzolazo-o-Oxy-ana-Methylchinolin dargestellt und auf seine Fähigkeit, anzufärben, geprüft. Da im ana-Methyl-o-Oxychinolin

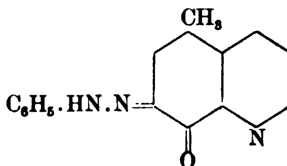


die p-Stelle zum OH besetzt ist, so mußte der Diazorest in die o-Stelle zum Hydroxyl treten, das Kombinationsprodukt ist also ein o-Oxyazokörper. Je nachdem man diese Farbstoffe aber als wahre Azoverbindungen auffaßt, erscheint das Benzol-azo-o-Oxy-ana-Methylchinolin als



I

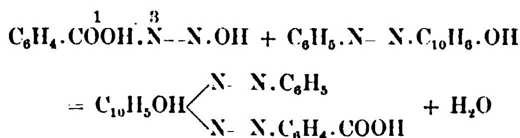
oder



II

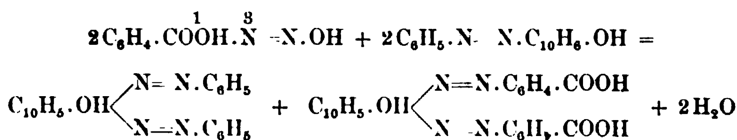
Der Körper I. aber muß, als wahres o-Oxychinolinderivat, die Beizen färben; dem Körper II. dagegen muß, ebenso wie dem a-Nitroso-Oxychinolin, diese Fähigkeit abgehen. — Der Versuch zeigte nun, daß das Benzolazo-o-Oxy-a-Methylchinolin Eisen- und Aluminiumbeizen kräftig färbt, wonach es als wahrer Oxyazokörper anzusehen ist, und nicht als Hydrazon. Die Schlußfolgerung auf die Natur der übrigen o-Oxyazokörper würde sich dann aus Analogie von selbst ergeben. Die verschiedenen Forscher gelangen also zu durchaus entgegengesetzten Folgerungen. Wenn die o-Oxyazokörper in gewissen Reaktionen die Rolle phenolartiger Verbindungen übernehmen, in anderen dagegen sich wie Hydrazone verhalten, so möchte man geneigt sein, sie wie andere Körper, welche in zwiefachem Sinne reagieren können, für tautomere Verbindungen anzusehen. Jedenfalls erscheint es bei dem heutigen Stand der Frage einigermaßen zweifelhaft, ob es möglich sein wird, dieselbe auf experimentellem Wege eindeutig zu lösen. Wie dem aber sei: die bloße Aufwerfung des Problems hat Anregung zu mannigfachen experimentellen Arbeiten gegeben, durch welche die Kenntnis dieser Körper und ihrer Umsetzungen eine wertvolle Bereicherung erfahren hat.

Schließlich seien hier noch einige interessante Umlagerungen erwähnt, welche Nölting und Grandmougin[1]) an Oxyazofarbstoffen beobachteten. Läßt man Diazosulfanilsäure oder Diazobenzoësäure auf Benzolazo-α-Naphtol einwirken, so sollte man die Bildung eines gemischten Disazofarbstoffes erwarten, z. B.:



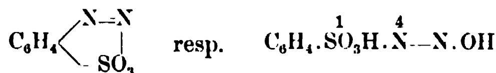
$$\overset{1}{C_6H_4}.COOH.\overset{3}{N}{=}N.OH + C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.OH = C_{10}H_5OH\left<\begin{matrix}N{=}N.C_6H_5\\ N{=}N.C_6H_4.COOH\end{matrix}\right. + H_2O$$

Die Reaktion verläuft aber nicht in diesem Sinne, sondern es entstehen neben einander zwei verschiedene Disazokörper:



$$2\overset{1}{C_6H_4}.COOH.\overset{3}{N}{=}N.OH + 2C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.OH = C_{10}H_5.OH\left<\begin{matrix}N{=}N.C_6H_5\\ N{=}N.C_6H_5\end{matrix}\right. + C_{10}H_5.OH\left<\begin{matrix}N{=}N.C_6H_4.COOH\\ N{=}N.C_6H_4.COOH\end{matrix}\right. + 2H_2O$$

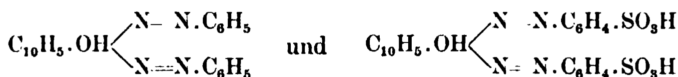
In analoger Weise giebt Diazosulfanilsäure:



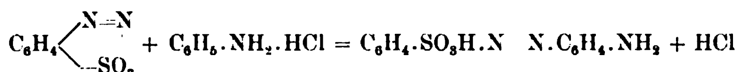
$$C_6H_4\left<\begin{matrix}N{=}N\\ |\\ SO_3\end{matrix}\right. \quad \text{resp.} \quad \overset{1}{C_6H_4}.SO_3H.\overset{4}{N}{=}N.OH$$

die beiden Körper:

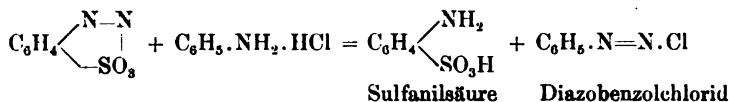
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1601.



In beiden Fällen verdrängt der eintretende Rest einer Diazosäure den Diazobenzolrest eines Moleküls Benzolazonaphtol, welcher dann in ein zweites Molekül der ursprünglichen Azoverbindung eintritt. — Diese Umsetzungen erinnern an einige ältere Beobachtungen von P. Griess[1]), welcher z. B. fand, daß bei der Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf salzsaures Anilin die Umsetzung nur teilweise normal verläuft, unter Bildung von Amidoazobenzolsulfosäure:



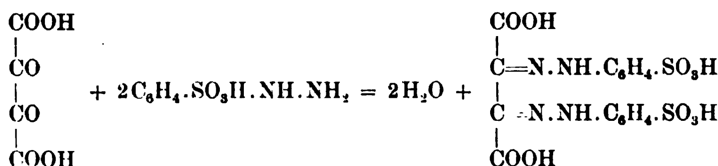
nebenher aber findet eine Atomverschiebung im Sinne folgender Gleichung statt:



Diese Umlagerung beruht auf einem Austausch der Diazo- gegen die Amidogruppe.

Hydrazonfarbstoffe.

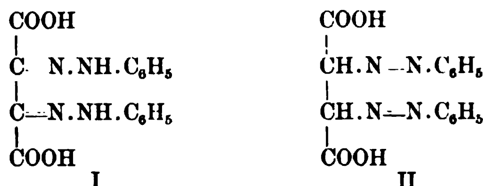
Unter den zahlreichen Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Hydrazinen auf keton- oder aldehydartige Körper entstehen, haben vor einigen Jahren die Derivate der von Kekulé näher untersuchten Dioxyweinsäure die Aufmerksamkeit der Farbentechniker erregt. Insbesondere das mittels Phenylhydrazinsulfosäure zu erhaltende Kondensationsprodukt ist Gegenstand der Fabrikation geworden[2]); das Natronsalz derselben bildet den unter dem Namen Tartrazin bekannten reingelben Säurefarbstoff. Er entsteht nach der Gleichung:



1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1882), **15**, 2183.

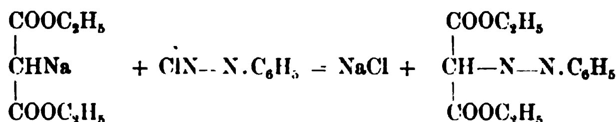
2) Ziegler u. Locher, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1887), **20**, 834; Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 34294 vom 18. Juni 1885.

Wie wir nun im vorigen Abschnitte eine nahe Verwandtschaft zwischen Hydrazonen und Azokörpern kennen lernten, derart, daß die Frage sich aufwarf, ob nicht gewisse, ihrer Bildungsweise nach als Azoverbindungen anzusprechende Körper in Wahrheit Hydrazone sind, so haben auch die Tartrazine und ihnen ähnliche Körper zu der umgekehrten Frage Veranlassung gegeben, ob sie nicht etwa — trotz ihrer Bildung — als gemischte Azoderivate der aliphatischen und aromatischen Reihe zu betrachten seien. Für das Osazon der Dioxyweinsäure stehen hiernach die beiden folgenden Formeln zur Debatte:

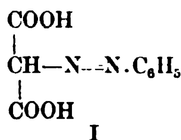


Beide unterscheiden sich — abgesehen von der Verschiedenheit der Atombindung — durch die Stellung zweier Wasserstoffatome, welche nach der Hydrazonformel I. an Stickstoff, nach der Azoformel II. dagegen an Kohlenstoff gebunden erscheinen. — Diese Frage, welche vermutungsweise wohl schon mehrfach gestellt wurde, trat sozusagen in ein akutes Stadium, als durch Einwirkung von Diazokörpern auf Verbindungen der Fettreihe Kondensationsprodukte erhalten wurden, welche sich als identisch mit gewissen Hydrazinderivaten erwiesen — ganz entsprechend der bereits erörterten Identität des α-Naphtochinonhydrazons mit dem Benzolazo-α-Naphtol.

So stellte Richard Meyer[1]) durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriummalonsäureäther und Verseifung des zunächst gebildeten Reaktionsproduktes eine Verbindung dar, welche nach dieser Bildungsweise als Benzolazomalonsäure zu bezeichnen ist:

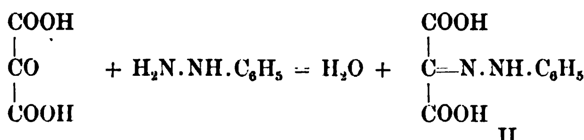


und hieraus durch Verseifung:



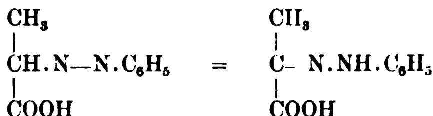
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1888), **21**, 118; (1891), **24**, 1241.

Dieser Körper stimmt in seinen sehr charakteristischen Eigenschaften genau mit dem von E. Fischer und Elbers[1]) dargestellten Hydrazon der Mesooxalsäure:



Bei einer von beiden Reaktionen muß also eine Umlagerung, bezw. die Wanderung eines Wasserstoffatomes stattfinden.

Besonders eingehend wurde die Frage von Japp und Klingemann[2]) studiert, welche eine Anzahl ähnlicher Fälle konstatierten, z. B. die Identität der Benzolazopropionsäure mit dem Hydrazon der Brenztraubensäure:



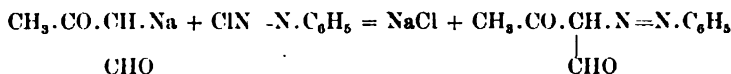
Es gelang aber den Genannten noch weiter, die Frage nach der Konstitution dieser Körper in einem Falle zur Entscheidung zu bringen. Sie zeigten, daß das sogenannte Benzolazoaceton in Wahrheit kein Azokörper sei, sondern das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds, daß ihm also von den beiden folgenden Formeln:



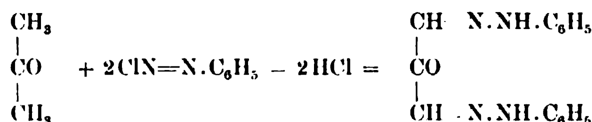
die zweite zukommt. Man konnte hiernach geneigt sein, alle analog konstituierten, früher als gemischte Azokörper angesehenen Verbindungen für Hydrazone zu erklären. Aber Bernthsen[3]) stellte bald darauf aus Phenylhydrazin und Akridylaldehyd einen Körper dar, dessen Eigenschaften so sehr an das Amidoazobenzol erinnern, daß er mit großer Wahrscheinlichkeit als Azokörper betrachtet werden muß; und Claisen und Beyer[4]) erhielten bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die Natriumverbindung

1) Lieb. Ann. (1885), **227**, 355.
2) Lieb. Ann. (1888), **247**, 190.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1888), **21**, 743.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1888), **21**, 1697.

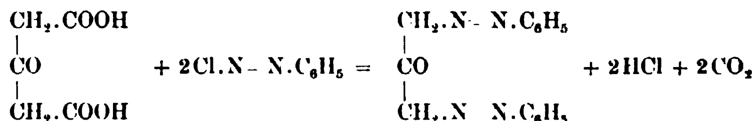
des Acetessigaldehyds und ähnliche Körper Kondensationsprodukte, welche sie sicher als wahre Azoverbindungen charakterisieren konnten. Ihre Bildung vollzieht sich also normal und ohne Umlagerung, z. B.:



Diese Erfahrungen führten zu dem Schlusse, daß die Konstitution der fraglichen Verbindungen nicht in allen, scheinbar analogen Fällen die gleiche ist und daß die Frage, ob Azokörper oder Hydrazon von Fall zu Fall entschieden werden muß. Mehrere Arbeiten des letzten Jahres haben dies von neuem bestätigt. Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Aceton in alkalischer Lösung erhielten Bamberger und Wulz[1]) eine Verbindung, welche bestimmt als Osazon des Mesoxalaldehydes charakterisiert wurde, also in Folge eines Umlagerungsprozesses entsteht:



Derselbe Körper wurde auch als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Diazosalzen mit Acetessigsäure beobachtet. — v. Pechmann und Jenisch[2]) studierten andererseits die Reaktion von Diazobenzolchlorid auf Acetondicarbonsäure. Unter Abspaltung von Kohlensäure resultiert dabei eine Verbindung, welche mit dem eben erwähnten Osazon des Mesoxalaldehydes gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch ist, und sich in der That als das isomere Disbenzolazoaceton erwies:



In diesem Falle erfolgt also die Bildung eines gemischten Azokörpers ohne Umlagerung.

Hiernach kann auch die Konstitution der Tartrazine vorläufig noch nicht als sicher festgestellt gelten. Eine Reaktion aber verdient bei der Beurteilung dieser Frage noch einer kurzen Erwähnung.

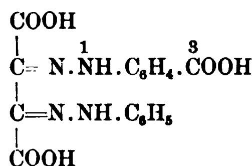
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 2793. 3260.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 3255.

C. Bülow[1]) hat beobachtet, daß Hydrazide, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit oxydierenden Agentien, wie Eisenchlorid, salpetriger Säure, Kaliumdichromat u. s. w. eine starke, rot- bis blauviolette Färbung geben. v. Pechmann[2]) hat nun darauf hingewiesen, daß nach den bisherigen Erfahrungen nur die wahren Hydrazone diese Reaktion zeigen, während sie bei den gemischten Azokörpern ausbleibt. So giebt sie das sogenannte Benzolazoaceton, welches von Japp und Klingemann als Hydrazon des Brenztraubenaldehydes charakterisiert wurde, in ausgezeichneter Weise, die Verbindungen vom Typus des Benzolazoacetessigaldehydes (s. o.) aber nicht. Auch die Tartrazine verhalten sich, wie Pechmann angiebt, negativ und wären demnach nicht als Osazone, sondern als Azokörper aufzufassen. Es ist dazu aber zu bemerken, daß das als Farbstoff verwandte Kondensationsprodukt der Phenylhydrazinsulfosäure die Bülow'sche Reaktion allerdings nicht giebt, daß sie aber an der nicht sulfurierten Verbindung zu beobachten ist und also gerade für die Osazonnatur der Tartrazine sprechen würde.

Als praktische Neuerung auf dem Gebiete der Hydrazonfarbstoffe ist zunächst das Nitrazingelb von K. Oehler in Offenbach zu erwähnen, welches durch Einwirkung von Nitroxylylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure entsteht[3]). — Von allgemeinerem Interesse ist die Darstellung einer Anzahl von Farbstoffen, welche sich mit Metallbeizen zu unlöslichen Lacken vereinigen und demgemäß entsprechende Verwendung in der Färberei und Druckerei finden können. Sie rühren sämtlich von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld her und sind von dieser Firma patentiert worden. Schon vor einiger Zeit hatte dieselbe gefunden, daß die Verbindungen der Dioxyweinsäure mit Phenyl-, Tolyl-, Xylyl-, α- und β-Naphtylhydrazin mit Chromsalzen nach Art der Alizarinfarbstoffe aufgedruckt und auf der Textilfaser fixiert werden können[4]). Noch brauchbarere Farbstoffe für den Beizdruck mit Chromsalzen werden erhalten, wenn man Dioxyweinsäure mit den Hydrazinverbindungen aromatischer Amidosäuren kombiniert, z. B. mit denen der m-Amidobenzoësäure, der m- und der p-Amidosalicylsäure[5]). Man kann auch gemischte Hydrazonfarbstoffe darstellen, indem man Dioxyweinsäure mit 1 Molekül der Hydrazincarbonsäure und 1 Molekül eines einfachen Hydrazins verbindet, z. B.:

---

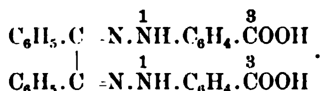
1) Lieb. Ann. (1886) **236**, 195.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 3384.
3) Mitt. d. technol. Gewerbemuseums in Wien 1891, 223.
4) D. R. P. 54314 vom 10. Jan. 1890.
5) D. R. P. 58069 vom 17. Nov. 1889; 59217 vom 7. Jan. 1890.



Die letzteren sollen sogar noch bessere Resultate geben als die Verbindungen mit 2 Molekül Hydrazincarbonsäure. Sie sind in Wasser schwer löslich und geben durch Färben und Druck gelbe Töne.

Eine andere Klasse beizenziehender Hydrazonfarbstoffe leitet sich vom Benzil ab. Läßt man auf dieses Diketon die Sulfosäuren aromatischer Hydrazine einwirken, so erhält man Produkte, welche Wolle in saurem Bade zum Teil sehr rein gelb, aber etwas schwach färben[1]).

Ersetzt man in diesem Verfahren die Hydrazinsulfosäuren durch die Hydrazincarbonsäuren, so resultieren Farbstoffe, welche sich sowohl zum Drucken auf Baumwolle eignen, als zum Färben der Wolle, sei es im sauren Bade oder nach vorheriger Beizung mit Chromsalz oder Alaun. Besonders die Druckmuster zeichnen sich durch große Licht- und Waschechtheit aus[2]). Der wertvollste Farbstoff ist der aus Benzil und m-Phenylhydrazincarbonsäure entstehende:



An die Benzilfarbstoffe knüpft sich übrigens eine nicht uninteressante Beobachtung, welche hier eine Stelle finden möge. Das dem Benzil analog konstituierte Phenanthrenchinon bildet gleichfalls mit Hydrazinen Kondensationsprodukte, welche den Tartrazinen ähnlichen Farbstoffcharakter besitzen:



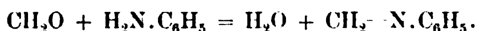
Sie unterscheiden sich von den analogen Benzilverbindungen durch die, der Diphenylbindung entsprechende dichtere Verkettung der Kohlenstoffatome. Diesem Unterschiede in der Konstitution entspricht in sehr präziser Weise das Färbevermögen beider Körperreihen. Die vom Phenanthrenchinon sich ableitenden Verbindungen besitzen eine grössere Farbentiefe als die entsprechenden Benzilkörper: aus Phenylhydrazinsulfosäure und Benzil entsteht ein hell- und reingelber; aus Phenenthrenchinon dagegen ein tief rotgelber Farbstoff.

1) R. Meyer, D. R. P. 45272 vom 6. März 1888.
2) Farbenfabr. Fr. Bayer & Co., D. R. P. 54777 vom 8. Dec. 1889.

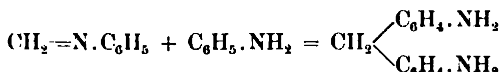
Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Das Arbeitsfeld, auf welchem zuerst die Darstellung künstlicher Farbstoffe zu industrieller Blüte gelangte, war seit einigen Jahren weniger lebhaft bebaut worden, weil auf diesem Gebiete die Arbeiten sowohl in wissenschaftlicher als technischer Hinsicht zu einem gewissen Abschlusse gelangt waren. Nach den grundlegenden Untersuchungen A. W. Hofmann's hatten vor allem die Arbeiten E. und O. Fischer's über die Körper der Rosanilingruppe, diejenigen Adolf Baeyer's über die Phtaleïne Klarheit gebracht; und auf industriellem Gebiete waren seit der Einführung des Kohlenoxychlorides in die Farbentechnik (1883) als durchschlagende Erfolge wesentlich nur die Entdeckung der Rhodamine im Jahre 1887 und diejenige des Patentblau (1888) zu verzeichnen. Die langjährigen Bemühungen aber, die synthetischen Methoden O. Fischer's, welche vom p-Nitrobenzaldehyd zum p-Rosanilin führen für die Technik nutzbringend zu verwerten, scheinen erst in der allerjüngsten Gegenwart hoffnungsvolle Ergebnisse zeitigen zu wollen.

Dem Phosgengase als Hilfsmittel der Farbstoffsynthese stellt sich neuerdings eine ebenso einfache Kohlenstoffverbindung zur Seite: der Formaldehyd. Dieser, von A. W. Hofmann 1867 entdeckte Körper ist für praktische Anwendungen zugänglich geworden, seitdem seine Darstellungsweise durch O. Löw, später von Tollens u. a. bedeutend verbessert worden ist. Nach den Patenten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) wird derselbe zuerst durch Kondensation mit Anilin in das, von Wellington und Tollens entdeckte Anhydroformaldehydanilin übergeführt, und dieses dann weiter durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Diamidodiphenylmethan:

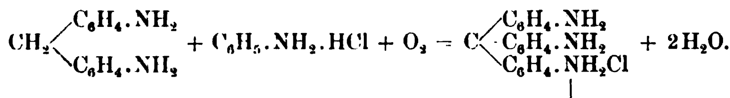


$$CH_2O + H_2N.C_6H_5 = H_2O + CH_2{=}N.C_6H_5.$$



$$CH_2{=}N.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_2\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

Wie man sieht, ist die zweite Reaktion mit einer Atomverschiebung verbunden. Das Diamidodiphenylmethan läßt sich nun ausserordentlich leicht in Triphenylmethanderivate überführen. Wird es mit salzsaurem Anilin und Anilin in Gegenwart eines Oxydationsmittels erhitzt, so liefert es direkt p-Fuchsin:

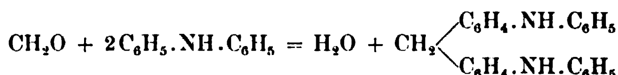


$$CH_2\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} + C_6H_5.NH_2.HCl + O_2 = C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2Cl\end{cases} + 2H_2O.$$

1) D. R. P. 53937 vom 27. Nov. 1889; 55565 vom 14. Januar 1890; 61146 vom 27. Nov. 1889.

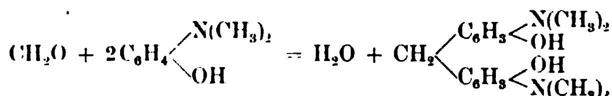
In analoger Weise lassen sich die Homologen des Diamidotriphenylmethans erhalten und zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen verwerten.

Lässt man den Formaldehyd, statt auf primäre, auf sekundäre Basen einwirken, so erhält man direkt sekundäre Diphenylmethanbasen, z. B. aus Diphenylamin das Diphenyldiamidodiphenylmethan:[1])

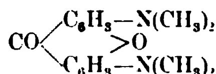


welches offenbar gleichfalls zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen dienen soll.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i/H. erhielten ferner Diphenylmethanderivate durch Kondensation von Formaldehyd mit substituierten m-Amidophenolen[2]):

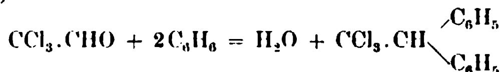


Diese Körper liefern bei der Oxydation mit Bichromat, Ferricyankalium, Superoxyden, salpetrige Säure, Eisenchlorid u. s. w. Farbstoffe, welche sich durch ihr Krystallisationsvermögen, ihre schön roten Farbentöne und ihre Echtheit auszeichnen. Sie werden als Pyronine bezeichnet; ihre Konstitution dürfte z. B. der Formel:



entsprechen, wonach sie als Pyron- und zugleich als Xanthonderivate (s. u.) zu betrachten wären.

Noch ein anderer Aldehyd der aliphatischen Reihe ist in neuester Zeit zur Darstellung von Farbstoffen herangezogen worden: das Chloral[3]). Dasselbe kondensiert sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B.:



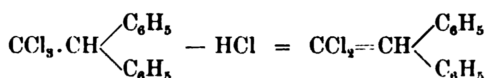
Die so gebildeten Verbindungen gehen leicht durch Salzsäureabspaltung in Äthylenderivate über:

---

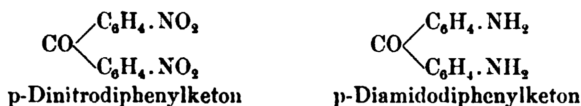
1) D. R. P. 58072 vom 18. März 1890; s. auch Joh. Rud. Geigy, D. R. P. 59811 vom 24. Okt. 1890.

2) D. R. P. 58955; 59003 vom 27. Juni 1889.

3) Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 58360 vom 30. Nov. 1890.



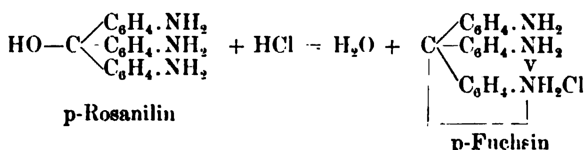
Beide Klassen von Verbindungen, die Tri- und besonders leicht die Dichlorprodukte, spalten bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure die Gruppe CCl_3, bezw. CCl_2 ab und bilden die entsprechenden p-nitrierten Ketone, welche durch Reduktion in die Amidoderivate übergehen:



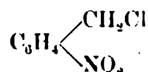
Die letzteren sollen wiederum zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylmethangruppe Verwendung finden.

Bevor wir nun aber auf weitere technische Einzelnheiten eingehen, müssen hier erst einige wissenschaftliche Untersuchungen auf dem Di- und Triphenylmethangebiete besprochen werden.

Nach den seit E. und O. Fischer's Arbeiten geltenden Ansichten über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe beruht die Farbwirkung dieser Körper auf der unter dem Einfluß von Säuren stattfindenden Wasserabspaltung zwischen dem Carbinolhydroxyl und einer p-Amidogruppe des Benzolkernes. Die an sich farblosen Carbinole gehen dadurch in die intensiv gefärbten Salze der Farbbasen über, z. B.:

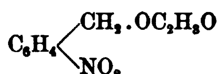


Es war von Interesse, diese Salzbildung bei analog, aber einfacher zusammengesetzten aromatischen Amidoalkoholen zu studieren, und O. Fischer unterwarf diesem Studium in Gemeinschaft mit G. Fischer den p-Amidobenzylalkohol[1]). Zur Darstellung dieses bis dahin noch unbekannten Körpers wurde p-Nitrobenzylchlorid:



nach Beilstein und Kuhlberg mittels Natriumacetat in p-Nitrobenzylacetat

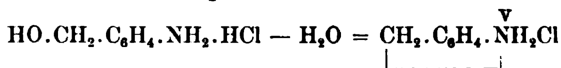
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 724.



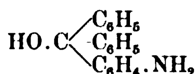
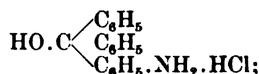
übergeführt und dieses mit salzsaurer Zinnchlorürlösung reduziert. Dabei wird zugleich die Nitrogruppe amidiert und die Acetylgruppe abgespalten. — Der so dargestellte p-Amidobenzylalkohol bildet mit Salzsäure zunächst ein farbloses Salz von normaler Zusammensetzung:




Letzteres färbt sieh aber an der Luft, sowie durch Trocknen bei 100—120° schön gelb, und färbt dann in alkoholischer Lösung Seide gelb. Löst man das gelbe Salz in Wasser, so wird die Lösung rasch farblos und scheidet wieder das normale, farblose Salz ab. Es ist wohl zweifellos, daß auch hier der Übergang in das gefärbte Salz auf einer Wasserabspaltung beruht, welche der Bildung der gefärbten Rosanilinsalze entspricht:



O. Fischer erinnert hierbei an die im vorigen Jahre von Baeyer und Löhr[1]) aufgefundene Thatsache, daß das p-Amidotriphenylcarbinol gleichfalls nur ein normal zusammengesetztes Chlorhydrat bildet:

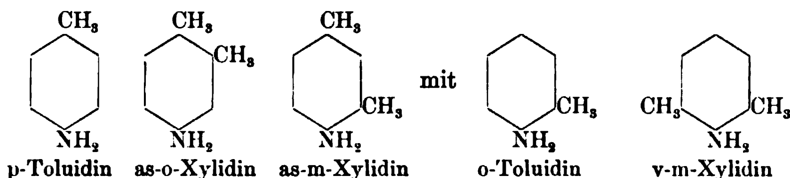
dasselbe ist zwar rot gefärbt, zeigt aber keine Verwandtschaft zur Faser, und kann nicht durch Wasserabspaltung in ein färbendes Anhydrosalz nach Art der Rosanilinkörper verwandelt werden. O. Fischer kommt auf diesen Körper nochmals zurück, den er selbst früher in Gemeinschaft mit L. Roser[2]) aus Benzhydrol und Anilin erhalten, aber als ein o-Kondensationsprodukt angesprochen hatte. Die erneute Untersuchung hat aber ergeben, daß er mit der von Baeyer und Löhr durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus p-Nitrobenzaldehyd und Benzol dargestellten unzweifelhaften p-Verbindung durchaus identisch ist.

Der p-Amidobenzylalkohol, den man auch als p-Amidophenylcarbinol bezeichnen kann, stellt sich als der einfachste Typus färbender Carbinolbasen dar. Die auffallende Thatsache, daß dem p-Amidotriphenylcarbinol die färbenden Eigenschaften abgehen,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 1621.
2) Lieb. Ann. **206**, 155.

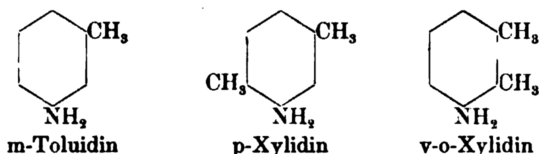
darf man wohl mit Baeyer und Löhr auf die sehr schwach basischen Eigenschaften dieses Körpers zurückführen, welche ihn unfähig machen, sich mit der als schwache Säure fungierenden Tierfaser zu verbinden.

Mit umfassenden Untersuchungen über die basischen Farbstoffe der Triphenylmethangruppe ist seit einiger Zeit E. Nölting beschäftigt. Derselbe studierte vor zwei Jahren den Einfluß substituierender Gruppen auf die Fähigkeit des Anilins zur Bildung fuchsinartiger Farbstoffe[1]). Er kam dabei zu dem Ergebnis, daß alle im Benzolkerne, und zwar in der p-Stellung methylierten Aniline bei der Oxydation mit 2 Mol. einer Base, mit freier p- und m-Stellung Fuchsine geben, so z. B.:



p-Toluidin as-o-Xylidin as-m-Xylidin o-Toluidin v-m-Xylidin

Sie liefern jedoch kein Fuchsin, wenn man sie mit p-freien, aber m-methylierten Anilinen zusammen oxydiert, z. B. mit:

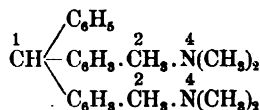


m-Toluidin p-Xylidin v-o-Xylidin

Eine Methylgruppe in m-Stellung zum NH_2 würde bei der Bildung eines Triamidotriphenylmethanfarbstoffes, bei welcher der Methankohlenstoff zum NH_2 die p-Stellung einnimmt, zu jenem in Orthostellung treten müssen. Es ergiebt sich daher der sonderbare Erfahrungssatz, daß Rosaniline, welche in zwei Benzolkernen Methyl in m-Stellung zum Stickstoff resp. in o-Stellung zum bindenden Kohlenstoffatom enthalten würden, nicht darstellbar sind, während der einmalige Eintritt dieser Konstellation, wie das Beispiel des as-o-Xylidins beweist, der Farbstoffbildung keinen Eintrag thut. Diese Gesetzmäßigkeit wurde auch bei anderen Reaktionen, welche zu Fuchsinfarbstoffen führen, bestätigt gefunden. Sie erstreckt sich aber, wie eine neuere Untersuchung gezeigt hat, nicht auf die am Stickstoff alkylierten Farbstoffbasen[2]).

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1889) **22**, 2573.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 553.

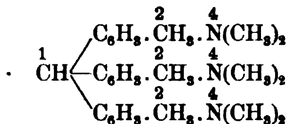
So gelang es, die aus Benzaldehyd und Dimethyl-m-Toluidin zu erhaltende Leukobase



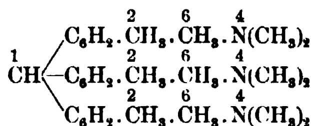
zu einem Farbstoff zu oxydieren, welcher tannierte Baumwolle intensiv grün färbt, also sich dem stellungsisomeren Benzaldehydgrün zur Seite stellt. Aus p-Nitrobenzaldehyd und Dimethyl-m-Toluidin entsteht ein Kondensationsprodukt, welches bei der Reduktion eine Leukobase liefert:



Letztere geht durch Oxydation in ein schönes Violett über. — Durch Kondensation von Orthoameisensäureäther mit Dimethyl-m-Toluidin entsteht ein Hexamethyltriamidotritolylmethan:



Durch Oxydation erhält man aus diesem einen blauen Farbstoff, dessen Färbevermögen dem des Hexamethyl-p-Rosanilin — Krystallviolett — gleichkommt. — Auf analoge Weise wurde aus dem Dimethyl-s-Xylidin ein Körper erhalten, welcher in allen drei Benzolkernen zwei Methylgruppen in Orthostellung zum Methankohlenstoff und in Metastellung zu den Amidogruppen enthält:

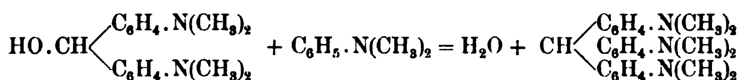


Derselbe giebt bei der Oxydation auffallender Weise einen grünen Farbstoff.

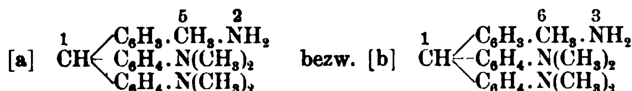
Weiter hat E. Nölting in Gemeinschaft mit M. Polonowsky und Th. v. Skawinsky[1]) Versuche angestellt über die Kondensation

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 3126 und 3136.

von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit parasubstituierten Aminen. Der genannte methylierte Amidoalkohol vereinigt sich bekanntlich mit aromatischen Aminen zu Leukobasen von Farbstoffen der Triphenylmethangruppe, unter denen vor allem das Krystallviolett zu nennen ist. Man kann dasselbe erhalten, indem man das genannte Hydrol mit Dimethylanilin kondensiert:

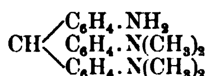


und die zunächst gebildete Leukobase oxydiert. Der Eingriff des Hydrols findet in den, bisher untersuchten Fällen, in der Parastellung zur Amidogruppe statt. — Es wurden nun die Reaktionsverhältnisse des Hydrols gegenüber parasubstituierten Aminen studiert und es ergab sich, daß auch diese in analoger Weise zur Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen führen können. Da aber die Parastellung besetzt ist, so muß die Kondensation in abweichender Weise erfolgen: entweder in o- oder m-Stellung zur Amidogruppe. Nach allen bekannten Analogieen sollte man nur auf die erstere Eventualität gefaßt sein; der Versuch hat aber gezeigt, daß beide Fälle eintreten: o-Derivate bilden sich, wenn man in salzsaurer Lösung arbeitet [a], m-Derivate, wenn man die Operation in Gegenwart eines großen Überschusses von konzentrierter Schwefelsäure vornimmt [b]. So entstehen aus dem Tetramethyldiamidobenzhydrol und p-Toluidin unter den angegebenen Bedingungen die beiden Körper



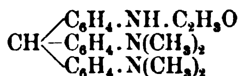
[a] oxydiert sich auf direktem Wege nicht glatt, führt aber über den Umweg der Acetylverbindung zu einem sehr blaugrünen Farbstoff; [b] läßt sich ohne weiteres durch Oxydation in einen blaugrünen Farbstoff überführen.

Endlich hatte Nölting schon vor 2 Jahren [1]) im Anschluß an frühere Beobachtungen von E. und O. Fischer gemischte Diphenylchinylmethanderivate dargestellt und ihre färbenden Eigenschaften studiert. Wenn man nämlich die freie Amidogruppe des Tetramethyltriamidotriphenylmethans

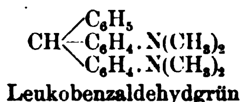


1) l. c.

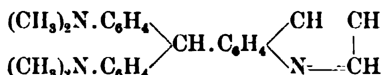
welches bei der Oxydation einen violetten Farbstoff giebt, zuerst acetyliert, und das Acetylderivat



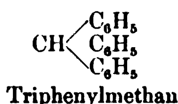
dann oxydiert, so erhält man an Stelle des violetten einen grünen Farbstoff. Die acetylierte Amidogruppe verhält sich also hier wie ein simples Wasserstoffatom; denn die tetraalkylierten Diamidotriphenylmethane sind ja alle grün, z. B.:

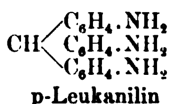

Leukobenzaldehydgrün

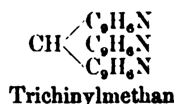
Wird nun die Amidogruppe des Tetramethyltriamidotriphenylmethans nach der Skraup'schen Reaktion in die Chinolingruppe übergeführt, so ist der Erfolg analog demjenigen der Acetylierung. Das Tetramethyldiamidodiphenylchinylmethan



giebt bei der Oxdation einen blaugrünen Farbstoff. Ein technisches Interesse hat derselbe wegen seiner geringen Lichtbeständigkeit nicht. Dieses und ähnliche gemischte Phenylchinylmethanderivate sind neuerdings von Nölting und Schwarz [1]) eingehender studiert und beschrieben worden. So erhielten sie aus p-Rosanilin oder p-Leukanilin, indem sie es der Skraup'schen Reaktion unterwarfen, das Trichinylmethan:


Triphenylmethan


p-Leukanilin

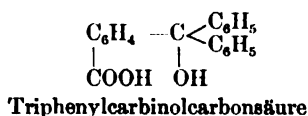

Trichinylmethan

Im Anschluß möge hier gleich noch eine Notiz von B. Goldberg [2]) über die Bildung des Fuchsins erwähnt werden. M. A. Bidet hatte die, freilich höchst auffallende Angabe gemacht, daß ein Gemisch von ganz reinen, thiophenfreien Basen — Anilin, o- und p-Toluidin — beim Erhitzen mit Arsensäure nur Spuren von Fuchsin liefert, daß dagegen diejenigen Basen, welche aus Nitroverbindungen hergestellt sind, denen man vor der Reduktion etwas Nitro-

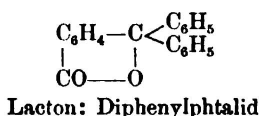
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 1606. 3139.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 3552.

thiophen zugesetzt hatte, dieselbe Farbmasse liefern, wie das gewöhnliche Rotöl[1]). Goldberg hat nun durch exakte Versuche den Nachweis geliefert, daß diese Angabe Bidet's auf Irrtum beruht, vielmehr aus den ganz reinen Basen eine Schmelze von gleicher Farbenintensität und nur noch reineren Nüancen als aus den käuflichen Basen erhalten wird.

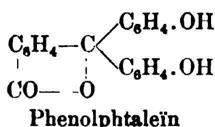
Die Frage nach der Konstitution der Phtaleïne, insbesondere des Fluoresceïns und der ihm verwandten Körper, wird durch Richard Meyer von einem neuen Gesichtspunkte aus bearbeitet[2]). Adolf Baeyer hat diese Verbindungen als Derivate der Triphenylcarbinolcarbonsäure charakterisiert und demgemäß in folgender Weise formuliert:



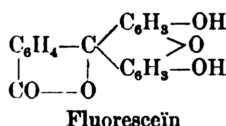
Triphenylcarbinolcarbonsäure



Lacton: Diphenylphtalid

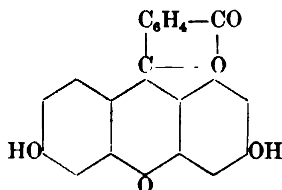


Phenolphtaleïn



Fluoresceïn

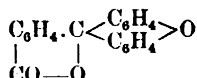
Die Stellung des Methankohlenstoffs zu den Phenolsauerstoffatomen bezw. Hydroxylgruppen war nur für das Phenolphtaleïn als Parastellung bestimmt worden. Bezüglich des Fluoresceïns hat später Edm. Knecht[3]) die Ansicht ausgesprochen, bei seiner Bildung griffe das Phtalsäureanhydrid in die dritte, noch freie Metastellung der beiden Resorcinmoleküle ein. — Dem gegenüber stellte nun R. Meyer die Hypothese auf, der Eingriff erfolge in der Parastellung zur einen, und in der Orthostellung zur andern der beiden Hydroxylgruppen. In diesem Falle würde die Entstehung des Fluoresceïns mit der Schließung eines sechsgliedrigen, aus 1 Sauerstoff- und 5 Kohlenstoffatomen bestehenden Ringes verknüpft sein:



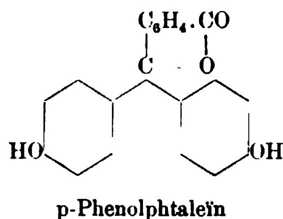
1) Compt. rend. **108**, 520.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1412. 2600; s. auch ib. (1888) **21**, 3376.
3) Lieb. Ann. (1882) **215**, 83.

In der Anwesenheit dieses Ringes erblickt R. Meyer die Ursache der besonderen Eigenschaften, welche die Körper der Fluoresceïngruppe so wesentlich von den anderen Phtaleïnen unterscheiden. Zugleich wird bei Annahme dieser Ansicht verständlich, daß nur m-Dioxybenzole Fluoresceïne bilden, ebenso wie nur die Metaderivate des Benzols zur Bildung von Chrysoïdinen und Dioxyazokörpern befähigt sind (s. o. unter Azofarbstoffe).

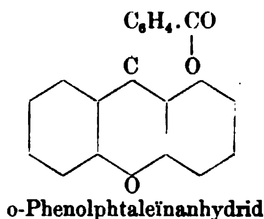
Das Fluoresceïn erscheint als Bihydroxylderivat eines Körpers von der Formel:



Eine solche Verbindung hat Baeyer[1]) als Nebenprodukt der Phenolphtaleïnbereitung beschrieben und dieselbe als Phenolphtaleïnanhydrid bezeichnet. Es ist aber wohl anzunehmen, daß dieser Körper nicht das wahre Anhydrid des Phenolphtaleïnes darstellt, daß er vielmehr seine Entstehung einer Orthokondensation verdankt, welche in geringerem Umfange neben der Parakondensation in der Phtaleïnschmelze stattfindet. Das Nebenprodukt wäre dann das Anhydrid eines wohl nicht existenzfähigen o-Phenolphtaleïns, welches sogleich bei seiner Bildung Wasser abspaltet, und den beiden gleichzeitig entstehenden Körpern kämen die folgenden Formeln zu:



p-Phenolphtaleïn



o-Phenolphtaleïnanhydrid

Die Bildung beider Körper in einer Operation findet hiernach ihr Analogon in der Fuchsinschmelze. Auch hier ist die p-Kondensation, welche zum Rosanilin führt, die Hauptreaktion, während der gleichzeitig untergeordnet verlaufende o-Kondensationsprozeß zur Bildung des Chrysanilins Veranlassung giebt. — Eine Stütze für diese Auffassung bildet die, schon von Baeyer hervorgehobene Thatsache, daß Phenole mit besetzter p-Stellung nur Anhydride bilden. So giebt das o-Kresol ein wahres Phtaleïn, p-Kresol aber ein Anhydrid[2]).

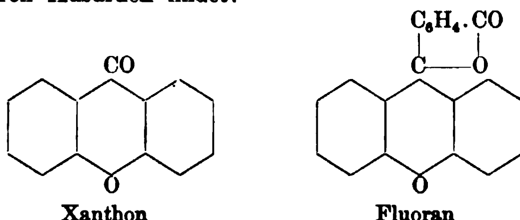
Das Verhalten der beiden Naphtole gegen Phtalsäure liefert

1) Lieb. Ann. (1882) **212**, 349.
2) Lieb. Ann. (1880) **202**, 153; ibid. (1882), **212**, 340.

nun eine weitere Bestätigung. Grabowski erhielt durch Zusammenschmelzen von α-Naphtol mit Phtalsäureanhydrid kein Phtaleïn, sondern ein Anhydrid; das wahre α-Naphtolphtaleïn aber gewann er durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf α-Naphtol[1]. — Im β-Naphtol ist die p-Stellung besetzt, p-Kondensation also ausgeschlossen. Es war deshalb zu erwarten, daß das β-Naphtol unter denselben Umständen, welche beim α-Naphtol zum Phtaleïn führen, nicht dieses, sondern ein Anhydrid geben würde. Ein solches entsteht denn auch bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf β-Naphtol; daneben aber bildet sich, indem das Chlorid mit der Hydroxylgruppe des Naphtols reagiert, der Phtalsäure-β-Naphtoläther. Aus Phtalylchlorid und p-Kresol, bezw. ψ-Cumenol wurden unter den gleichen Bedingungen sogar ausschließlich die betreffenden Phtalsäureäther erhalten.

Nach den obigen Ausführungen erscheint das sogenannte Phenolphtaleïnanhydrid als die eigentliche Muttersubstanz der Fluoresceïne. Seine Eigenschaften sind dieser Auffassung günstig: es bildet weiße, bei 180° schmelzende breite Nadeln, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz auflösen. Das Phtaleïnanhydrid des p-Kresols giebt eine ähnliche Lösung; dasjenige des β-Naphtols löst sich in Schwefelsäure mit gelbroter Fluorescenz.

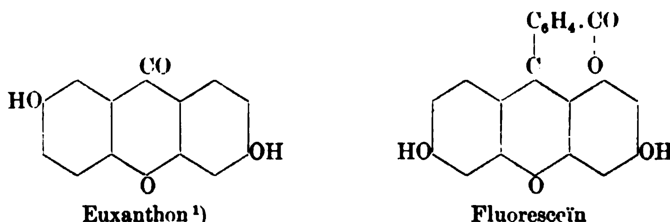
In Rücksicht auf die vermutete Beziehung zwischen dem Fluoresceïn und dem Nebenprodukte der Phenolphtaleïngewinnung wurde letzteres zum Ausgangspunkte einer eingehenden Untersuchung gemacht. Die Verwendung zweier industrieller Produkte lieferte dafür ein ausgiebiges Material. Mit ihrer Hilfe wurden größere Mengen jener Verbindung dargestellt, für welche auf der Naturforscherversammlung in Halle der Name Fluoran in Vorschlag gebracht wurde. Das Fluoresceïn wird dann ein Dioxyfluoran. Daß dem in der That so sei, konnte aber erst in allerjüngster Zeit erwiesen werden, indem es gelang, aus dem Fluoran und dem Fluoresceïn dasselbe Reduktionsprodukt zu erhalten. Über die Einzelheiten dieser noch nicht publizierten Versuche kann erst im nächsten Jahre berichtet werden; es sei hier nur noch auf die augenfällige Beziehung zwischen dem Fluoran und dem Xanthon hingewiesen, welche in den folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



Xanthon Fluoran

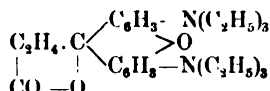
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1871) 4, 661. 725.

Während aber das **Euxanthon** wahrscheinlich ein unsymmetrisches m-p-Dioxyxanthon ist (s. auch unten S. 492), stellt sich das Fluoresceïn als ein symmetrisches Dioxyfluoran dar:

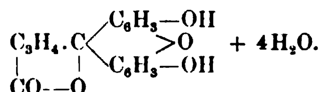


Euxanthon [1]) Fluoresceïn

Ebenso wie die Phtalsäure reagieren bekanntlich auch andere zweibasische Säuren, welche Anhydride bilden können, in Form der letzteren mit Phenolen und geben dabei den Phtaleïnen analoge Produkte. So stellte schon **Baeyer** aus **Bernsteinsäureanhydrid** und **Resorcin** das **Succineïn** dieses Phenols dar, und die aus demselben Anhydrid und den **dialkylierten m-Amidophenolen** zu erhaltenden Körper haben z. T. eine erhebliche technische Bedeutung erlangt, z. B. das sogenannte **Rhodamin S** der **Farbwerke vorm. Fr. Bayer und Co.**:



Maleïnsäureanhydrid giebt mit Resorcin eine, dem Florescein bis zu einem gewissen Grade ähnliche Verbindung [2]), und eine analoge Verbindung wird aus **Citraconsäureanhydrid** erhalten: [3])



Das **Citraconfluoresceïn** löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser, beide Male mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz; in Alkalien mit purpurroter Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz. Die alkalische Lösung wird durch Zinkspäne entfärbt; schwache Oxydationsmittel, wie Ferricyankalium stellen die Farbe wieder her.

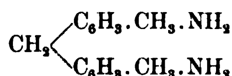
Aus der Patentliteratur sind noch die folgenden, auf Triphenylmethanderivate bezüglichen wichtigereren Neuerungen zu erwähnen.

1) Betr. die Formel des Euxanthons s. auch in dem Abschnitte „**Oxyketonfarbstoffe**".

2) **Lunge** u. **Burckhardt**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884) **17**, 1598.

3) **Hewitt**, Chem. Soc. 1891, I. 301.

Bekanntlich ist das gewöhnliche Fuchsin eine Mischung von p-Fuchsin mit verschiedenen Homologen, die auch z. T. noch unter einander isomer sind; das technische p-Fuchsin aber ist ein einheitlicher Körper. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst haben nun ein Verfahren angegeben, um reines Triamido-o-Tolylcarbinol und dessen Salze darzustellen, welches darin besteht, daß Diamidoditolylmethan,

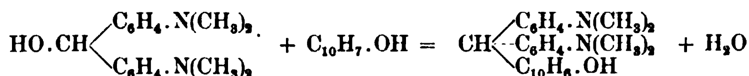


$$CH_2\begin{cases} C_6H_3.CH_3.NH_2 \\ C_6H_3.CH_3.NH_2 \end{cases}$$

sei es fertig gebildet oder im stat. nasc. mit o-Toluidin in Gegenwart eines starken Ueberschusses an salzsaurem o-Toluidin oxydiert wird[1]). In der Beschreibung teilen sie eine interessante von Homolka aufgefundene Reaktion mit, welche es ermöglicht, p-Fuchsin in dem gewöhnlichen Fuchsin nachzuweisen. Dasselbe giebt nämlich beim Lösen in etwas konzentrierter Salzsäure und Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat zunächst eine intensiv grüne Färbung, und beim nachherigen Eingießen in Wasser blauviolette Krystalle. Die Homologen des p-Fuchsins zeigen diese Reaktion nicht.

Die Soc. anon. des mat. col. et prod. chim. de St. Denis erhielt durch Behandeln von Fuchsin und Methylviolett mit Salpeterschwefelsäure bei 0° wertvolle Nitrofarbstoffe. Derjenige aus Methylviolett färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle violettblau, der aus Fuchsin färbt granatrot. Je nach der Menge der angewandten Salpetersäure entstehen mehr oder weniger nitrierte Produkte[2]).

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld haben gemischte Farbstoffe dargestellt durch Kondensation von Diamidobenzhydrol und dessen in der Amidogruppe alkylierten Derivaten mit Phenolen resp. Naphtolen, sowie mit deren Sulfo- und Carbonsäuren[3]). Die hierbei zunächst entstehenden Leukokörper geben bei der Oxydation wertvolle Farbstoffe. Die Bildung der ersteren erfolgt beispielsweise nach folgender Gleichung:

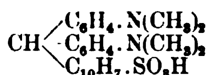


$$HO.CH\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + C_{10}H_7.OH = CH\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6.OH \end{cases} + H_2O$$

Auch mit den Sulfosäuren des Naphtalins kombinieren sich die Derivate zu Leukobasen, z. B.:

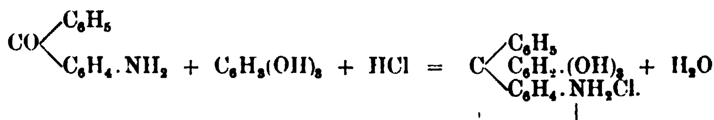
---

1) D. R. P. 59775 vom 17. Dez. 1889.
2) D. R. P. 59220 vom 30. April 1890.
3) D. R. P. 58483 vom 22. Aug. 1890; 58969 vom 30. Aug. 1890; 60606 vom 11. Sept. 1890.


$$CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_{10}H_7.SO_3H\end{cases}$$

Aber während die Körper der ersten Klasse bei der Oxydation Farbstoffe geben, welche zwischen der Rosanilin- und Auringruppe stehen, liefern die, aus der zweiten Reaktionsreihe hervorgehenden Verbindungen grüne Farbstoffe vom Typus des Malachitgrüns.

Die Gesellsch. f. chem. Ind. in Basel erhielt durch Kondensation von Pyrogallol mit den Amidoderivaten des Benzophenons in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure eine Reihe von Farbstoffen, welche sich von den bereits bekannten Triphenylmethanderivaten sowohl durch den Farbenton, als besonders durch ihr Verhalten zu der gebeizten Faser unterscheiden[1]). Sie fungieren einerseits als basische Farbstoffe und lassen sich daher auf der mit Tannin, oder Tannin und Brechweinstein behandelten Faser fixieren; andererseits bilden sie mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte Lacke und können infolge dessen nach Art der Alizarinfarbstoffe verwendet werden. Ohne Zweifel sind es auch hier die in o-Stellung befindlichen Hydroxyle des Pyrogallolrestes, welche ihnen letztere Fähigkeit erteilen. Dargestellt werden die Farbstoffe aus Pyrogallol mit Monoamidobenzophenon und dessen alkylierten Derivaten nebst Sulfosäuren. Die Bildung könnte z. B. in folgendem Sinne vor sich gehen:


$$CO\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\end{cases} + C_6H_3(OH)_3 + HCl = C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_2.(OH)_2\\C_6H_4.NH_2Cl.\end{cases} + H_2O$$

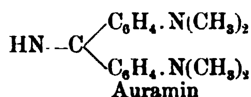
Die erzielten Färbungen wechseln je nach der angewandten Beize von braun bis violett. Sie sind durch große Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet.

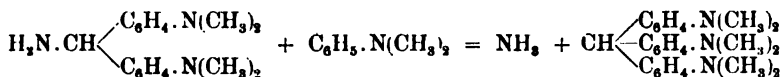
Violette, bis blaue und grüne, beizenfärbende Farbstoffe, welche offenbar auch in die Triphenylmethangruppe gehören, erhielt ferner die Bad. Anilin- und Sodafabrik durch Kondensation von Tetramethyl- (oder äthyl) Diamidobenzophenon mit Pyrogallol, mit (1.2), (2.3) und (2.7) Dioxynaphtalin mittels Phosphoroxychlorid[2]).

Erwähnt sei hier noch ein interessanter Übergang von der Diphenyl- in die Triphenylmethanreihe, welcher in dem Laboratorium der Firma Kern & Sandoz in Basel verwirklicht wurde[3]). Die-

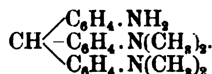
1) D. R. P. 58689 vom 28. Dez. 1890; 61826 vom 3. Jan. 1891; Pat.-Anmeldung G. 6517 vom 21. Jan. 1891.
2) D. R. P. 59868 vom 27. Jan. 1891.
3) D. Pat.-Anmeldung K. 8736 vom 26. Mai 1891.

selben fanden, daß sich die Leukoverbindung des Auramins mit Dimethylanilin direkt zu der Leukobase des Krystallvioletts kondensieren läßt:





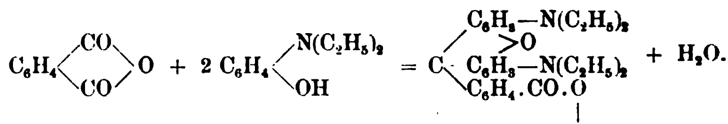
Die Amidogruppen der basischen Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich diazotieren, und die so erhaltenen Diazokörper können in normaler Weise mit Aminen und Phenolen, bezw. deren Sulfo- oder Carboxylderivaten kombiniert werden, wodurch Azofarbstoffe der Triphenylmethanreihe erhalten werden. Der erste Körper dieser Klasse, welcher eine gewisse technische Bedeutung gewann, war wohl das Azogrün der Farbwerke vorm. Fr. Bayer & Co.[1]). Es wird durch Diazotieren des m-Amidotetramethyl-p-Diamidotriphenylmethans — m-Amidoleukomalachitgrün:



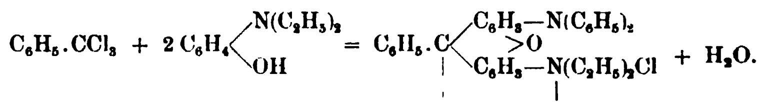
Kombinieren des Diazokörpers mit Salicylsäure und Oxydation des erhaltenen Leukokörpers dargestellt und färbt mit Chrom gebeizte Wolle grün. Die genannte Diazoverbindung kann selbstverständlich auch mit anderen Farbstoffkomponenten vereinigt werden. — Neuerdings hat nun die Bad. Anilin- und Sodafabrik auch die Diazoverbindungen des Fuchsins zur Darstellung ähnlicher Kombinationen benutzt[2]). Die meisten der so entstehenden Verbindungen sind jedoch ohne technische Bedeutung. Aber die Trisazofarbstoffe aus Salicylsäure und o-Kresotinsäure — hierunter ist offenbar die aus o-Kresol mittels Kohlensäure entsprechend der Salicylsäure zu erhaltende Verbindung $C_6H_3.\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{OH}.\overset{3}{COOH}$ verstanden — besitzen einen Wert für die Farbenindustrie, wegen ihrer Fähigkeit, chromgebeizte Wolle in gelben, licht- und walkechten Tönen zu färben. Auch die Diazoderivate der Safranine wurden in jüngster Zeit zur Darstellung von Azofarbstoffen herangezogen[3]).

1) D. R. Pat.-Anmeldung F. 4454 vom 14. Nov. 1889.
2) D. R. P. 58893 vom 12. Okt. 1890.
3) D. R. Pat.-Anmeldung B. 11773 vom 19. März 1891.

Durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit dialkylierten m-Amidophenolen entstehen bekanntlich die Rhodamine[1]):



Ersetzt man bei dieser Reaktion das Phtalsäureanhydrid durch Benzotrichlorid, so entstehen entsprechende Farbstoffe, welche von der Bad. Anilin- und Sodafabrik als Benzorhodamine bezeichnet werden[2]). Die Umsetzung dürfte beispielsweise im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gehen:



Das Teträthylbenzorhodamin färbt Seide und Wolle in neutralem oder schwach saurem Bade bläulichrot mit ausgesprochener roter Fluorescenz. Tannierte Baumwolle wird rotviolett, mit Ölbeize imprägnierte rot gefärbt.

Zu analogen Farbstoffen gelangen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, indem sie aromatische Aldehyde und deren Substitutionsprodukte mit alkylierten m-Amidophenolen kondensieren und die zuerst gebildeten Leukokörper oxydieren[3]).

Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Die meisten der, zum Teil schon lange bekannten Farbstoffe, welche sich vom Chinolin oder Akridin ableiten, sind zugleich Derivate des Triphenylmethans. Die Körper dieser Gruppe könnten deshalb in dem vorigen Abschnitte behandelt werden. Indessen hängt ihr Farbstoffcharakter jedenfalls nicht allein von der Atomgruppierung des Triphenylmethans ab, sondern auch von dem im Chinolin und Akridin vorhandenen Pyridinringe, und es ist darum mit Recht zur Gewohnheit geworden, die Farbstoffe, welche diesen Ring enthalten, zu einer besonderen Gruppe zusammenzufassen. Ein Glied dieser Familie ist z. B. das, als Nebenprodukt in der Fuchsinschmelze auf-

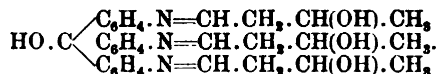
1) Über neuere Rhodamine s. D. R. P. 59996 vom 17. April 1891.
2) D. R. P. 56018 vom 17. Mai 1889.
3) D. R. Pat.-Anmeldung F. 4097 vom 10. April 1889.

tretende Chrysanilin, ebenso wie das, ihm stellungsisomere Benzoflavin; das Chinolinrot und Chinolingelb, nebst einigen andern, welche zum Teil ein mehr historisches Interesse haben, reihen sich ihnen an. Unter den letzteren befindet sich auch das Aldehydgrün, der erste grüne Anilinfarbstoff, von Cherpin 1862 entdeckt und von Usèbes zuerst fabriziert. Er wurde später durch viel farbenprächtigere künstliche Farbstoffe ersetzt; nach einander traten zuerst das Jodgrün, dann Methylgrün und schließlich die Farbstoffe der Malachitgrünreihe an seine Stelle. Obwohl also nicht mehr Gegenstand der Fabrikation, hat es doch von Zeit zu Zeit die Chemiker beschäftigt, meist freilich mit ungenügendem Erfolge — das Rätsel seiner Konstitution blieb ungelöst. Im Laufe des verflossenen Jahres hat W. v. Miller in Gemeinschaft mit J. Plöchl eine wichtige Arbeit über diesen Körper ausgeführt, welche uns, wie es scheint, sein dunkles Wesen enthüllt hat[1]). — Zur Darstellung des Aldehydgrüns wird Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure erwärmt und der hierbei zunächst entstehende blauviolette Farbstoff[2]) darauf mit einem Schwefel abscheidenden Reagens behandelt, wie Natriumthiosulfat in saurer Lösung oder die gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Der intermediär gebildete, unbeständige blaue Körper wird dadurch in das Grün verwandelt. — Die Entdeckung der Chinaldinsynthese mittels Anilin, Paraldehyd und Salzsäure[3]) legte den Gedanken nahe, daß das Aldehydgrün einer ähnlichen Reaktion seinen Ursprung verdanke, und daß es demnach als ein Chinaldinderivat zu betrachten sei[4]) und eine Experimentaluntersuchung von Gattermann und Wichmann[5]) schien diese Anschauung zu bestätigen.

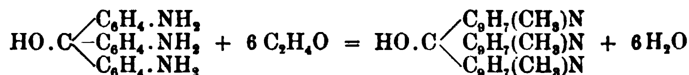
In der Geschichte des Aldehydgrüns begegnen wir mehrfach der Frage, ob der, im Verlaufe seiner Darstellung im Status nascendi angewandte Schwefel in die Zusammensetzung des Farbstoffes eintrete. A. W. Hofmann, welcher zuerst das Aldehydgrün zum Gegenstande einer wissenschaftlichen Untersuchung machte, stellte für dasselbe eine Formel auf, welche Schwefel als wesentlichen Bestandteil enthielt[6]). Gattermann und Wichmann erklärten gleichfalls das Aldehydgrün für schwefelhaltig und W. v. Miller und Plöchl haben diese Thatsache von neuem bestätigt. Um aber einen Einblick in die Natur des Grün zu gewinnen, schien es zunächst geboten, die Konstitution des als Zwischenprodukt der Grünbildung auftretenden

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 1700.
2) Lauth, Bull soc. chim. 1861, 78.
3) O. Döbner u. W. v. Miller, Ber. der deutsch. chem. Ges. (1883) **16**, 2464.
4) O. Fischer, Ber. der deutsch. chem. Ges. (1886) **19**, 749.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1889) **22**, 227.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1870) **3**, 761.

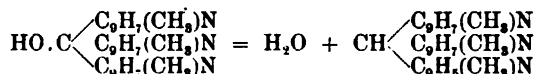
Aldehydblau zu erforschen. Es hat sich herausgestellt, daß dieser Körper das salzsaure Salz einer Base ist, welche entsteht, indem die Amidgruppen des Rosanilins mit je einem Aldehydmolekül reagieren, welches aber gleichzeitig mit einem zweiten Aldehydmolekül die Aldolkondensation eingeht. Der Base des Aldehydblaus kommt demnach die Formel eines Trialdol-p-Rosanilins zu:



Ihre Bildung erfolgt schon bei niederer Temperatur. Läßt man dagegen p-Rosanilin, Paradehyd und konzentrierte Salzsäure, im Sinne der Chinaldinsynthese, bei 100° auf einander einwirken, so nimmt die Reaktion einen andern Verlauf: es erfolgt an den 3 Amidogruppen des Rosanilins die Schließung des Chinaldinringes, während gleichzeitig der bei der Chinaldinbildung sonst entwickelte Wasserstoff sich anlagert. Es muß hiernach zunächst ein Trihydrochinaldylcarbinol entstehen:

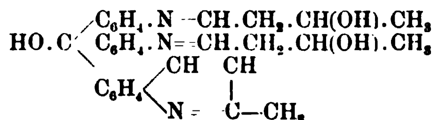


Aber dieser Körper geht sogleich durch intramolekulare Reduktion unter Wasserabspaltung in eine Leukobase über:



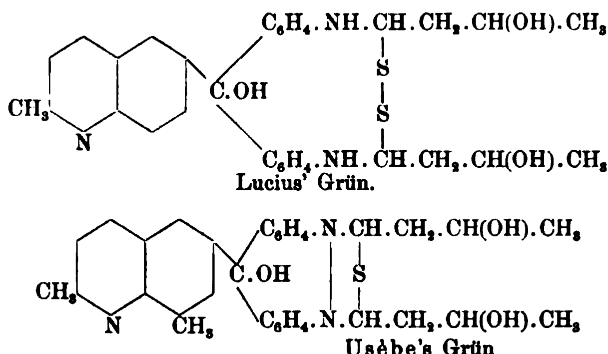
welche durch Oxydation einen schönen grünen Farbstoff liefert. — Dieser schwefelfreie Körper ist aber nicht das technische Aldehydgrün; er gehört vielmehr dem Typus des Malachitgrün an.

Ein anderes, schwefelfreies Grün wurde erhalten, indem man im wesentlichen nach einem von E. Lucius angegebenen Verfahren operierte. Seine Analyse führte zu einer Formel $C_{31}H_{33}N_3O_3$, welche von Miller und Plöchl in folgender Weise auflösen:



Also zu $^2/_3$ ein Aldolderivat nach Art des Aldehylblau, und zu $^1/_3$ ein Chinaldinabkömmling. von Miller und Plöchl bezeichnen diesen Körper, welchen schon Lucius in Händen hatte, als das

„schwefelfreie, typische Aldehydgrün". Von diesem leitet sich nach ihrer Ansicht das schwefelhaltige Grün ab. Zur Darstellung des letzteren giebt es nun zwei verschiedene Vorschriften: nach Cherpin und Usèbe dient als schwefelhaltiges Reagens Natriumthiolsulfat bei Gegenwart einer Säure[1]); nach E. Lucius[2]) wird der Schwefel durch die gleichzeitige Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff geliefert. Es hat sich nun gezeigt, daß beide Methoden nicht zu demselben, sondern zu zwei verschiedenen Farbstoffen von abweichendem Schwefelgehalte führen. Auf Grund ihrer Analysen und der sonstigen Erfahrungen über die Bildung dieser Körper erteilen die Verfasser denselben die folgenden Formeln, welche die Beziehungen zu dem „typischen Aldehydgrün" leicht erkennen lassen:



Lucius' Grün.

Usèbe's Grün

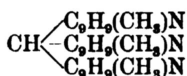
Das „typische Aldehydgrün" nimmt also beim Behandeln mit Natriumthiosulfat ein Schwefelatom auf, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure aber zwei.

In der Formel des Usèbe'schen Grün bemerkt man eine Methylgruppe, welche in der des Lucius'schen Grüns fehlt. Dies ist ein nebensächlicher Umstand, welcher seinen Grund darin hat, daß zur Darstellung des letzteren p-Rosanilin verwandt worden war, zur Bereitung des ersteren dagegen das technische Rosanilin, welches ja wesentlich ein Homologes des p-Rosanilins darstellt. Ob die Methylgruppe aber im Chinolinreste, oder in einem der beiden, mit Aldol kondensierten Anilinreste steht, ist aus den Versuchen nicht zu schließen.

In einer folgenden Abhandlung[3]) beschrieben dann v. Miller und Plöchl noch die Darstellung eines Tritetrahydrochinaldylmethans

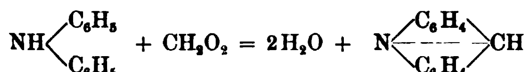
---

1) Journ. prakt. Chem. (1864) **92**, 337.
2) Wagner's Jahresber. 1864, 538.
3) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1891), **24**, 1715.

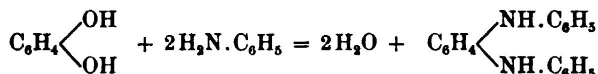


welches aber, wie nach den entwickelten Ansichten zu erwarten war, keine Beziehungen zum Aldehydgrün erkennen läßt; es ist eine Leukobase und geht durch Oxydation in einen blauvioletten Farbstoff über, welcher sich dem Methylviolett an die Seite stellt, und wie dieses, durch Anlagerung von Methyljodid einen dem Jod- bezw. Methylgrün entsprechenden grünen Farbstoff liefert.

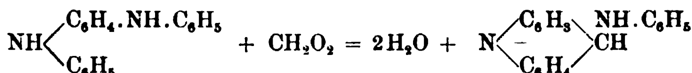
Interessante Akridinderivate sind von E. Besthorn und W. Curtmann dargestellt worden[1]. Analog der Synthese des Akridins, welche Bernthsen[2] durch Erhitzen von Diphenylamin mit Ameisensäure und Chlorzink bewerkstelligte



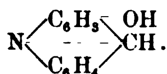
wurde ein Anilinderivat des Diphenylamins, das Diphenyl-m-Phenylendiamin der Umsetzung mit organischen Säuren unterworfen. Dieser Körper wird durch Erhitzen von Resorcin mit Chlorzink-Anilin erhalten:[3]



Die Synthese vermittels Ameisensäure führte zu einem m-Anilidoakridin



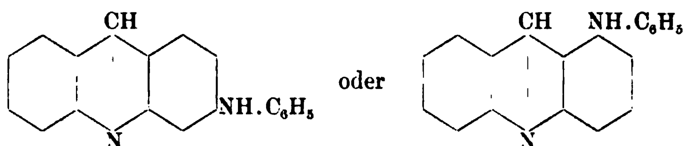
Durch Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 250° wird aus diesem Körper der Anilinrest abgespalten, und es entsteht ein m-Oxyakridin:



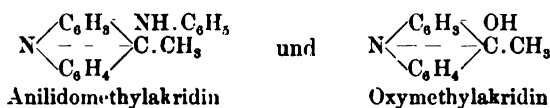
Nach ihrer Bildungsweise müssen diese Verbindungen den Anilinrest bezw. die OH-Gruppe in m-Stellung zum Stickstoffatom des Akridinringes enthalten; dabei bleibt aber zunächst noch unentschieden, welche Stellung sie zu der CH-Gruppe desselben Ringes einnehmen;

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 2039.
2) Lieb. Ann. (1884) **224**, 3.
3) Calm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1883) **16**, 2792.

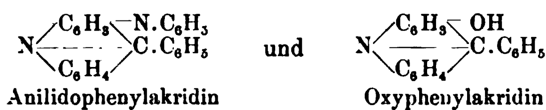
die Kondensation kann offenbar entweder in der o- oder in der p-Stellung zum Anilinrest erfolgen, und hiernach dem Anilidoakridin eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Wendet man an Stelle der Ameisensäure andere organische Säuren an, wie Essigsäure, Benzoësäure u. s. f., oder benutzt man besser gleich die entsprechenden Anilide des Diphenyl-m-phenylendiamins, so erhält man entsprechend substituierte Anilido- resp. Oxyakridine, z. B.:



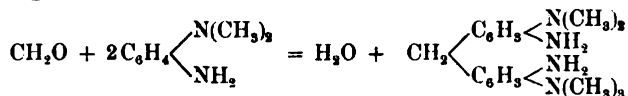
Anilidomethylakridin Oxymethylakridin



Anilidophenylakridin Oxyphenylakridin

Die Anilidoakridine sind rotgefärbte Basen, deren Lösungen in Aether oder Benzol eine prächtige eosinartige Flurorescenz besitzen. Die Salze der Mineralsäuren sind dunkelrot und haben ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Sie sind in Wasser meist schwer löslich, und zeigen auffallenderweise in diesen Lösungen keine Fluorescenz. — Die Oxyakridine sind gleichzeitig Phenole und schwache Basen. Sie können auch aus m-Oxydiphenylamin, organischen Säuren und Chlorzink erhalten werden.

Farbstoffe der Akridinreihe stellten ferner A. Leonhardt und Co. in Mühlheim i. H. dar.[1]) Durch Kondensation von Formaldehyd mit substituierten aromatischen m-Diaminen werden zunächst entsprechende Tetraamidokörper der Diphenylmethanreihe dargestellt:



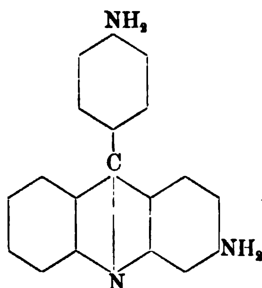
Durch Ammoniakabspaltung und darauffolgende Oxydation werden diese Körper dann in die entsprechenden Farbstoffe übergeführt, z. B.:

1) D. R. P. 59179 vom 17. Dez. 1889.

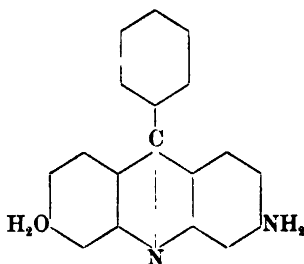


symm. Tetramethyldiamidoakridin

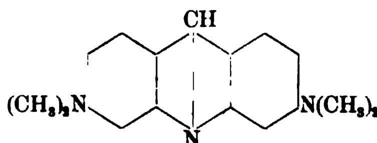
Die so erhaltenen Produkte eignen sich zum Färben von Seide und gebeizter Baumwolle; sie sind durch eine feurige gelbrote Farbe, prächtige Fluorescenz und bedeutende Echtheit ausgezeichnet. Unzweifelhaft kommt ihnen eine analoge Konstitution zu, wie dem mittels Benzaldehyd zu erhaltenden Benzolflavin, dem unsymmetrischen Isomeren des Chrysanilins:



Chrysanilin



Benzoflavin



Neuer Farbstoff

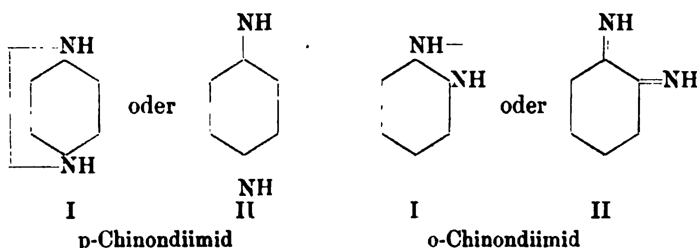
Chrysanilin und Benzoflavin sind Derivate des Phenylakridins, das Tetramethyldiamidoakridin dagegen leitet sich vom Akridin selbst ab; die beiden ersteren sind zugleich Triphenylmethanfarbstoffe, das letztere dagegen ein Diphenylmethankörper.

Chinonimidfarbstoffe.

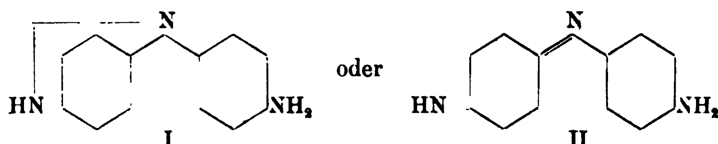
Unter diesem Namen kann man nach unseren heutigen Kenntnissen mehrere, zum Teil sehr wichtige Klassen von Farbstoffen zusammenfassen, nämlich die Indamine und Indophenole, die Oxazine und Thiazine (Methylenblau), die Eurhodine und Safranine; endlich nach den neuesten Forschungen auch die Induline. Sie erscheinen als Derivate der, freilich an sich hypothetischen Chinonimide, und zwar leiten sie sich zum Teil von den

Imiden des p-Chinons ab, zum Teil von dem noch hypothetischeren o-Chinondiimid — noch hypothetischer, weil ja das o-Chinon der Benzolreihe selbst noch nicht dargestellt wurde.

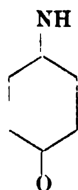
Je nachdem man nun den Chinonen die Superoxyd- oder die Ketonformel beilegt, und ihren hypothetischen Imiden die entsprechenden Formeln:



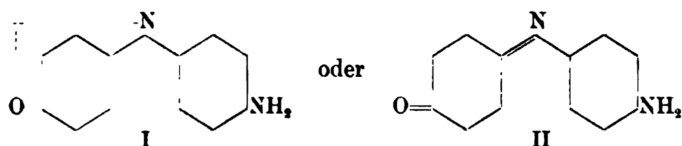
müssen natürlich auch den, von ihnen sich ableitenden Farbstoffen verschiedene Formeln erteilt werden. Die Indamine z. B., welche als Derivate des p-Chinondiimids erscheinen, stellen sich unter einem der beiden folgenden Bilder dar:



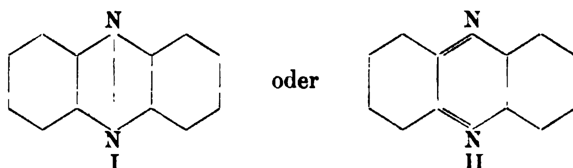
Die Indophenole sind Abkömmlinge des p-Chinonimid:



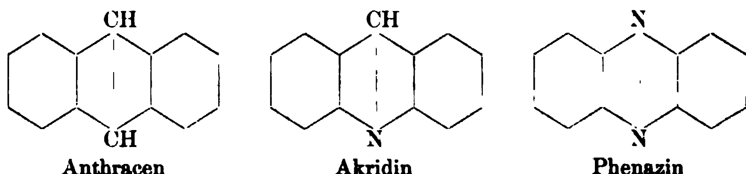
Sie sind zu formulieren:



Das Phenazin dagegen, welches als Muttersubstanz der Eurhodine und Safranine zu betrachten ist, leitet sich vom o-Chinondiimid ab:

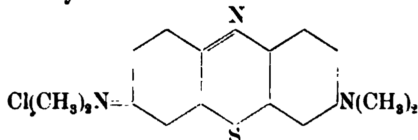


Für die Derivate des p-Chinons ist die Formulierung II ohne Zweifel die einfachere, und wir werden sie nach dem Vorgange von Nietzki[1]) adoptieren. Für die Auffassung der vom o-Chinon sich ableitenden Phenazinfarbstoffe bietet sie jedoch keine wesentlichen Vorteile, während bei Anwendung der Formel I die Analogie mit den Anthracen- und Akridinderivaten schärfer hervortritt:



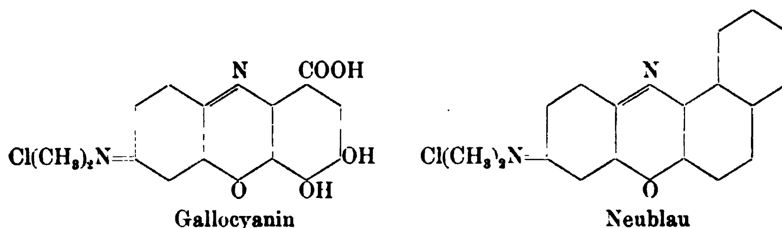
Übrigens ist im Laufe des letzten Jahres der Versuch gemacht worden, auch die Eurhodine und Safranine als p-Chinonimide zu betrachten, und so die sämtlichen Körper dieser Klasse unter einen einzigen gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Wir werden darauf weiter unten zurückkommen. Es sei übrigens noch darauf hingewiesen, daß die Chinonimidfarbstoffe auch als Derivate des Diphenylamins erscheinen, wie ein Blick auf die obigen Formeln ohne weiteres erkennen läßt.

Die Indophenole und Indamine sind bekanntlich wenig echte Farbstoffe und daher nur von geringem technischen Werte. Tritt aber ein Atom oder Atomkomplex an das Molekül dieser Körper heran, welcher es ermöglicht, aus dem bindenden Stickstoff und dem Kohlenstoff der beiden Benzolringe des Diphenylamins einen dritten sechsgliederigen Ring zu schließen, so entstehen Körper von viel größerer Beständigkeit. Dieser Fall tritt beim Übergang der Indanime in Safranine ein; desgleichen bei der Bildung der Thiazine, wie des Methylenblaus:



und der Oxazine, z. B.:

1) Chemie der organischen Farbstoffe, Berlin 1889, 124 ff.



Gallocyanin Neublau

Das Molekül der Indamine und Indophenole ist um den Diphenylaminstickstoff sozusagen wie um ein Scharnier beweglich, womit offenbar die Unbeständigkeit dieser Verbindungen zusammenhängt. Durch die Ringschließung ist diese Beweglichkeit aufgehoben und dadurch ohne Zweifel die größere Beständigkeit herbeigeführt: — Das Gallocyanin nimmt noch insofern ein besonderes Interesse in Anspruch, als es infolge der Anwesenheit orthogestellter Hydroxyle ein beizenziehender Farbstoff ist.

Neublau und Gallocyanin stehen übrigens nicht allein, sie sind vielmehr Vertreter einer ganzen Reihe ähnlich konstituierter Körper, welche zum Teil Gegenstand des technischen Betriebes sind. Die Patentliteratur der letzten Jahre hat eine Anzahl neuer Glieder dieser Reihe zu Tage gefördert. Sie wurden teilweise erhalten, indem man die Reaktionen, welche zur Bildung der älteren Typen führten, auf homologe oder analoge Verbindungen ausdehnte; teils auch dadurch, daß man in die bereits fertig gebildeten Farbstoffe neue Atomkomplexe einführte. So werden z. B. rein blaue wasserlösliche Farbstoffe erhalten, wenn man Gallocyanin mit den wässerigen Lösungen primärer und sekundärer Amine der Fettreihe, wie Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthylamin auf dem Wasserbade erwärmt. Sie dienen zum Färben von Wolle und Baumwolle unter Anwendung von Chrombeizen[1]). — Auch durch Einwirkung aromatischer Amine wird Gallocyanin und die ihm verwandten Farbstoffe in Verbindungen übergeführt, welche zum Teil in Form ihrer Sulfosäuren als wasserlösliche Farbstoffe Verwendung finden können[2]).

In ganz analoger Weise lassen sich die Farbstoffe vom Typus des Neublau durch Einwirkung von Aminen der aliphatischen und der Benzolreihe in neue Farbstoffe überführen[3]). Auch Ammoniak wirkt auf das Neublau ein, und es werden dadurch Verbindungen erhalten, welche sich vor dem Ausgangsprodukte durch

1) Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsaß), D. R. P. 57459 vom 11. Sept. 1890 etc.

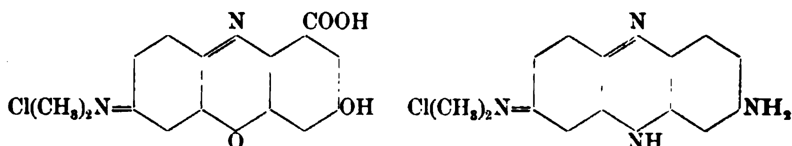
2) Kern & Sandoz in Basel, D. R. P. 55942 vom 27. Sept. 1889 etc.

3) L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M., D. R. P. 54658 vom 25. März 1890; 56722 vom 25. Dez. 1889.

grünlich-blauere Färbung und größere Echtheit gegen Alkalien auszeichnen. Die Umsetzung erfolgt in alkoholischer Lösung unter Zuführung von Sauerstoff vermittelst eines Luftstromes[1]).

Die Konstitution dieser verschiedenen Derivate des Gallocyanins und des Neublau ist noch nicht bekannt. Sie wurde von C. Schlarb[2]) auf Grund seiner Beobachtungen bei der Fabrikation einer eingehenden Erörterung unterworfen, auf welche hierdurch verwiesen wird.

Neue Farbstoffe, welche ihrer Bildung nach gleichfalls in dieselbe Klasse gehören dürften, erhielt u. a. die Bad. Anilin- und Sodafabrik durch Einwirkung von Nitrosodimethyl- oder Diäthylanilin auf symmetrische Dioxybenzoësäure einerseits, auf m-Phenylendiamin andererseits[3]). Wahrscheinlich sind ihnen die folgenden Formeln zu erteilen:



Die mittels Dioxybenzoësäure dargestellten Verbindungen eignen sich zum Färben mit Chrombeizen; es wiederholt sich also hier die schon bei anderer Gelegenheit gemachte Erfahrung, daß die Derivate der aromatischen Oxycarbonsäuren, auch wenn sie die Hydroxylgruppen nicht in Orthostellung zum Carboxyl enthalten, mit Metalloxyden Farblacke zu bilden vermögen. Auffallenderweise wird nach einem Patente der Bad. Anilin- und Sodafabrik[4]) auch durch Verschmelzen von p-Phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilin ein technisch wertvoller blauer Farbstoff erhalten, welcher auf tannierter Baumwolle licht- und seifechte Färbungen giebt.

Zu den Oxazinen sind nach R. Nietzki auch die eigentümlichen fluorescierenden Farbstoffe zu zählen, welche durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehen. Sie wurden von Weselsky vor 20 Jahren entdeckt und von ihm in Gemeinschaft mit R. Benedikt näher untersucht[5]). Nietzki hatte schon früher[6]) festgestellt, daß dem einen dieser Körper, welchen

1) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, D. R. P. 59084 vom 24. Aug. 1890.

2) Chem. Zeitung (1891) **15**, 1281. 1317.

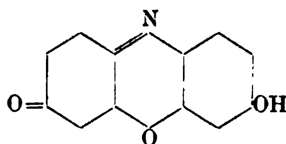
3) D. R. P. 57938 vom 15. Juli 1890; 59185 vom 28. Sept. 1890; s. auch L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M., D. R. P. 59063 vom 29. Nov. 1890; Fr. Bayer & Co., D. R. P. 59034 vom 28. Mai 1890.

4) D. R. P. 59185 vom 28. Sept. 1890.

5) Lieb. Ann. (1872) **162**, 273; Monatshefte f. Chem. (1881) **1**, 886.

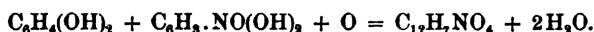
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1889) **22**, 3020.

Weselsky als Diazoresorufin bezeichnet hatte, die empirische Formel $C_{12}H_7NO_3$ zukommt, und daß seine Konstitution nicht die eines Azokörpers ist, sondern vielmehr diejenige eines Oxazins:



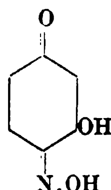
Er führte deshalb auch an Stelle der ursprünglichen Bezeichnung den Namen Resorufin für diese Verbindung ein. Ein gewisses technisches Interesse nahm für einige Zeit ein Tetrabromderivat des Resorufins in Anspruch, dessen Ammoniaksalz als „Fluorescierendes Blau" oder „Resorcinblau" besonders auf Seide blaue Färbungen giebt, welche durch ihre bräunliche Fluorescenz schöne Effekte hervorbringen[1]. — Auch das sogenannte Lakmoïd, ein durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumnitrit entstehender Farbstoff, welcher als Indicator beim Titrieren verwendet werden kann, gehört offenbar in diese Reihe.

Der zweite der Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe, von seinem Entdecker Diazoresorcin genannt, bot der Aufklärung größere Schwierigkeiten. Seine Formel war von Nietzki in der bereits citierten Arbeit zu $C_{12}H_7NO_4$ bestimmt worden, wonach er ein Sauerstoffatom mehr enthält, als das Resorufin; Nietzki gab ihm den Namen Resazurin. — In einer neueren Abhandlung[2] beschreibt nun Nietzki eine Bildungsweise des Resazurins, welche auch die Natur dieses Körpers beleuchtet. Es entsteht nämlich durch Oxydation einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle von Resorcin und Mononitrosoresorcin mittels Braunstein und Schwefelsäure:



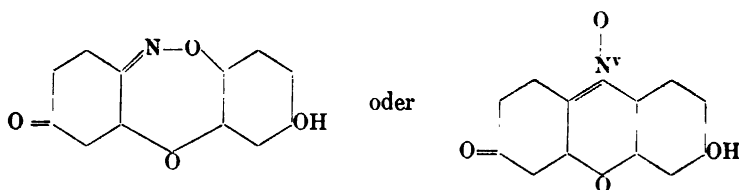
$$C_6H_4(OH)_2 + C_6H_3.NO(OH)_2 + O = C_{12}H_7NO_4 + 2H_2O.$$

Betrachtet man das Nitrosoresorcin als Monoxim des Oxychinons:



so kann man dem Resazurin nach dieser Bildungsweise die eine der beiden folgenden Formeln erteilen:

1) Bindschedler & Basch in Basel, D. R. P. 14622 vom 30. Dez. 1880.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 3366.



von welchen man wohl der zweiten den Vorzug geben wird[1]).

Auf dem Gebiete der Induline waren in der letzten Zeit, sowohl in theoretischer als praktischer Hinsicht, hervorragende Fortschritte zu verzeichnen. Diese Farbstoffe entstehen entweder durch Oxydation aromatischer Amine und treten infolge dessen auch als Nebenprodukte in der Fuchsinschmelze auf; oder man stellt sie dar durch Erhitzen von Amidoazokörpern mit den Salzen der aromatischen Amine. Als einfachster Vertreter galt das von A. W. Hofmann und Geyger[2]) vor 20 Jahren untersuchte Azodiphenylblau, technisch als Indulin B bezeichnet, welchem die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ und die Bildungsgleichung:



$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2. = C_{18}C_{15}N_3 + NH_3$$

zugeschrieben wurde. — Wird dieser Körper mit Anilin gekocht, so geht er, unter Aufnahme weiterer Anilinreste in immer blauere Produkte über, unter denen besonders ein Körper von der Formel $C_{30}H_{23}N_5$ als Indulin 3B und ein weiterer $C_{36}H_{27}N_5$ als Indulin 6B zu nennen ist.

Der, durch Oxydation des Anilins entstehende, violettblaue Farbstoff ist vermutlich mit dem Azodiphenylblau identisch; man formulierte diese Bildungsweise durch folgende Gleichung:



$$3C_6H_5.NH_2 + O_3 = 3H_2O + C_{18}H_{15}N_3.$$

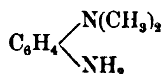
Die Anwendung dieser Körper in der Färberei ist dadurch erheblich erschwert, daß sie in Wasser vollkommen unlöslich sind; sie werden deshalb vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Sulfosäuren benutzt. Indessen sind seit einiger Zeit auch an und für sich in Wasser lösliche Induline bekannt. Nach Caro[3]) bildet sich ein solches

1) Ref. kann hier die Bemerkung nicht unterdrücken, daß leider die Formulierung im Original wesentliche Fehler hat, ein Umstand, welcher nicht selten den Publikationen des ausgezeichneten Forschers anhaftet und sicher nicht zur Erleichterung ihrer Lektüre beiträgt. Dasselbe gilt von den Veröffentlichungen einiger anderer hervorragender Vertreter der Farbenchemie. Eine falsche Formel, ein falsches oder fehlendes Citat sind oft für den Leser recht unangenehm und zeitraubend, während sie der Verfasser mit leichter Mühe vermeiden kann.

2) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1872) 5, 472.

3) Neues Handwörterbuch der Chemie, Art. Indulin.

durch Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit ganz neutralem salzsaurem Anilin, aber diese Beobachtung blieb wohl ohne technische Konsequenz. Dagegen erhielten vor 5 Jahren Dahl & Co. in Elberfeld wasserlösliche Induline durch Verschmelzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit p-Phenylendiamin und anderen Paradiaminen [1]); auch können die spritlöslichen Induline noch nachträglich durch Schmelzen mit p-Diaminen in wasserlösliche Farbstoffe umgewandelt werden [2]). Eine beträchtliche Anzahl von Patenten werden noch immer auf die Darstellung von Gliedern dieser Reihe genommen. Von ihnen seien hier noch die folgenden kurz erwähnt. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld verwenden statt des Amidoazobenzols Azobenzol und erhalten durch Verschmelzen mit p-Phenylendiamin in Gegenwart von etwas Salmiak oder salzsaurem p-Phenylendiamin gleichfalls wasserlösliche Induline [3]). — Die Badische Anilin- und Sodafabrik verschmilzt Amidoazokörper der Naphtalinreihe mit Diaminen, welche eine tertiäre Amidogruppe enthalten. Es entstehen dadurch Farbstoffe von besonders blauem Tone und vollkommener Löslichkeit. Beispielsweise erhält man einen solchen aus Dimethylamidoazobenzolazo-α-Naphtylamin durch Verschmelzen mit Dimethyl-p-Phenylendiamin,



unter Zusatz von Benzoësäure [4]). — Dieselbe Firma verwendet zur Darstellung ähnlicher Farbstoffe die Azofarbstoffe des (1.5) und (1.8) Naphtylendiamins, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, welche gleichfalls mit p-Diaminen verschmolzen werden [5]). — O. Hoffmann [6]) erhielt Körper, welche mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle sehr echt färben, durch Verschmelzen von p-Phenylendiamin mit Disazoverbindungen des α-Naphtols, z.B. Benzoldisazonaphtol $(C_6H_5.N{=}N)_2C_{10}H_5OH$, Sulfanilsäuredisazonaphtol, $(C_6H_4.SO_3H.N{=}N)_2.C_{10}H_5.OH$ u.s.f.

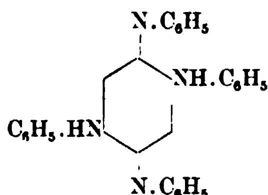
R. Hirsch [7]) patentierte die Darstellung blauer Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle anfärben; dieselben entstehen, wenn Amidoazobenzol, Chinonanilid, Spritinduline oder eine, ans salzsaurem Amidoazobenzol und Anilin bestehende Indulinschmelze in irgend

1) D. R. P. 36899 vom 11. März 1886; nebst mehreren Zusatzpatenten. Ein wasserlösliches Indulin haben Dahl & Co. auch durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit Anilinöl ohne Zusatz eines Anilinsalzes erhalten (D. R. P. 60426 vom 14. April 1891); K. Öhler, D. R. P. 53357 vom 30. Juli 1889 etc.
2) Dahl & Co., D. R. P. 57346 vom 12. Juli 1890.
3) D. R. P. 53198 vom 6. Febr. 1889.
4) D. R. P. 55216 vom 12. Juni 1890.
5) D. R. P. 56112 vom 6. Juni 1890; 59247 vom 27. Febr. 1891.
6) D. R. P. 59139 vom 17. Jan. 1891.
7) D. R. P. 60748 vom 21. Jan. 1891.

einem Stadium mit Benzidin und salzsaurem Benzidin erhitzt werden. Während der Reaktion entwickelt sich lebhaft Ammoniak.

Während so in praktischer Beziehung erhebliche Neuerungen auf dem Indulingebiete auftauchten, war man bis vor kurzem über die Konstitution dieser Verbindungen nahezu völlig im Unklaren. Man wußte, daß sie durch Oxydation meist unter Bildung von Chinon zerstört werden; und eine interessante Beobachtung von Witt ließ auf die Anwesenheit eines Diphenylaminrestes in den Indulinen schließen. Der Körper $C_{18}H_{15}N_3$ bildet sich nämlich u. a. auch durch Erhitzen von Phenylamidoazobenzolsulfosäure, $C_6H_4.SO_3H.N=N.C_6H_4.NH.C_6H_5$, mit überschüssigem Anilin, und zwar unter Abspaltung von Sulfanilsäure[1]). Ferner hatten Witt und Thomas[2]) als Zwischenglied der Indulinschmelze das Azophenin aufgefunden, einen Körper, welchen zuerst Kimich[3]) durch Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat erhalten hatte. Aber es war damals selbst die empirische Formel dieses Körpers nicht richtig festgestellt, seine Konstitution noch völlig unbekannt, und ein Schluß auf die Natur der Induline aus seiner intermediären Bildung daher nicht zu ziehen.

Es war deshalb ein bedeutungsvoller Schritt zur Erkenntnis dieser Farbstoffe, als es gelang, die Natur des Azophenins zu enthüllen. Diese aber ergab sich im Verlaufe einer umfassenden Untersuchungsreihe über aromatische Nitrosokörper, mit welcher O. Fischer und E. Hepp seit mehreren Jahren beschäftigt sind. Wie aus Nitrosophenol, so entsteht das Azophenin auch mittels anderer Nitrosoverbindungen durch Erhitzen mit Anilin und Anilinsalzen, und wenn die aromatischen Nitrosokörper als Chinoxime aufgefaßt werden, so ergiebt sich schon hieraus eine Beziehung des Azophenins zum Chinon. Es konnte aber geradezu aus den Anilinderivaten des Benzochinons erhalten werden, und seine Konstitution ergab sich schließlich entsprechend der Formel:



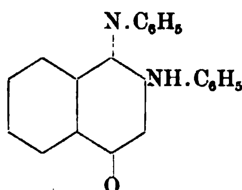
d. i. ein Dianilido-Chinondianilid[4]).

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1884) **17**, 74.
2) Journ. chem. soc. 1883, 115; Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1887) **20**, 1539.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1875) **8**, 1028.
4) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1888) **21**, 676. 2617.

Die Lösung dieser Vorfrage führte aber zunächst noch nicht dazu, nun auch die Umsetzungsprodukte des Azophenins in der Indulinschmelze aufzuklären. Es zeigte sich, daß diese Körper offenbar nicht die einfachsten Vertreter der Reihe sind, und daß dem Hofmann'schen Azodiphenylblau jedenfalls eine kompliziertere Zusammensetzung zukommt, als der bisher angenommenen Formel $C_{18}H_{15}N_3$ entspricht.

Um nun zu den Anfangsgliedern zu gelangen, schien es zweckmäßig, die Umsetzungen von Anilidochinonen zu studieren, welche dem Azophenin noch nahe stehen, aber einfacher als dieses konstituiert sind. Auf diesem Wege sind O. Fischer und E. Hepp bereits zu wichtigen Ergebnissen geführt worden, welche sie in drei größeren Abhandlungen niedergelegt haben[1]).

Den Ausgangspunkt der Arbeit bildete ein Anilinderivat des α-Naphtochinons, das Anilidonaphtochinonanilid



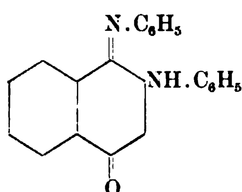
welches fast bei allen den Reaktionen entsteht, die in der Benzolreihe zum Azophenin führen. Wird bei der Ausführung derselben eine höhere Temperatur angewandt, so geht dieser Körper, wie das Azophenin, in einen Farbstoff der Indulinreihe über, welcher aber — abweichend von den am längsten bekannten Indulinen — lösliche Salze von roter Farbe bildet; das salzsaure Salz färbt etwa wie blaustichiges Fuchsin. Er wurde anfangs Rosindulin, später Phenylrosindulin genannt. Die Salze der Disulfosäure sind unter der Bezeichnung Azocarmin u. s. w. bereits Handelsprodukt[2]).

Die Bildung und die Umsetzungen des Körpers ließen deutlich erkennen, daß er ein Derivat des Naphtophenazins ist; seine Konstitution und Beziehungen zu den genannten Körpern ergiebt sich aus den folgenden Formeln:

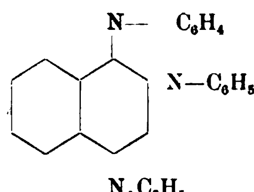
---

1) Lieb. Ann. (1890) **256**, 233; (1891) **262**, 237; (1891) **266**, 249.

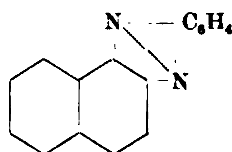
2) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 45370 vom 6. Mai 1888; s. ferner D. R. P. 56843 vom 14. Septbr. 1890; 58197 vom 5. Okt. 1890; Anmeldung B. 11254 vom 28. Okt. 1890; B. 11328 vom 21. Nov. 1890. Auch die Trisulfosäure kann als Farbstoff verwendet werden: s. D. R. P. 58601 vom 7. Nov. 1890.



Anilidonaphtochinonanilid

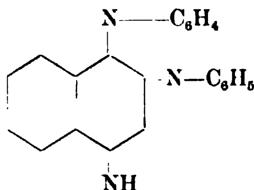


Phenylrosindulin

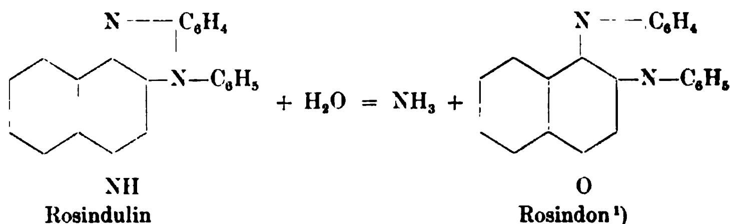


Naphtophenazin

Das Phenylrosindulin ist aber nicht das einfachste Naphtalinderivat seiner Reihe. Es ist vielmehr erst ein Phenylderivat des Rosindulins



Dieser Körper entsteht, wenn man Benzolazo-α-Naphtylamin, $C_6H_5.N = N.C_{10}H_7.NH_2$ mit Anilin und Alkohol auf 160 bis 170° erhitzt. Salzsäure spaltet denselben bei 160—180° in Ammoniak und eine sauerstoffhaltige Verbindung, das Rosindon:



Rosindulin Rosindon[1])

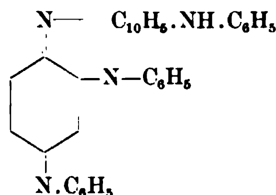
Destilliert man letzteres im Wasserstoffstrome über glühenden Zinkstaub, so erhält man Naphtophenazin.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde eine ganze Anzahl Rosinduline und Derivate derselben dargestellt und näher untersucht.

Von technischem Interesse erwies sich ein Nebenprodukt der Phenylrosindulinschmelze, welches den Namen Anilidoisonaphtylrosindulin erhielt und dessen Konstitution wahrscheinlich der Formel

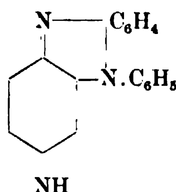
---

1) Auch die Rosindone können in Form ihrer Sulfosäuren als Farbstoffe dienen (Kalle & Co. in Biebrich, D. R. P. 55227 vom 20. Mai 1890). Sie färben Wolle ponceau- oder bordeauxrot und zeigen auf Seide lebhafte Fluorescenz.

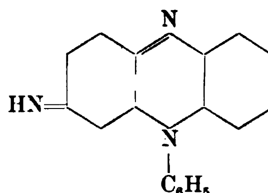


entspricht. Die Firma Kalle & Co. in Biebrich hat nun gefunden, daß dieser Körper durch Erhitzen verschiedener Nitrosonaphtol- und Naphtylaminderivate, sowie von Benzolazo-α-Naphtylamin mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin in guter Ausbeute erhalten werden kann und daß er durch Sulfurieren in einen wertvollen blauen Farbstoff übergeht, welcher Seide mit stark roter Fluorescenz und sehr lichtecht färbt. [1])

Von besonderem Interesse war es aber, die entsprechenden einfachsten Verbindungen der Benzolreihe kennen zu lernen. Dem Phenylrosindulin mußte ein Körper von der Formel



oder weiter aufgelöst:



also von der empirischen Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N_3$ entsprechen. Zur Auffindung dieses einfachsten Vertreters der Benzolinduline zeigte ein Patent der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst [2]) den Weg. Nach der Vorschrift derselben bildet sich ein wasserlösliches Indulin $C_{24}H_{18}N_4$, wenn die Amidoazobenzolschmelze bei Gegenwart reichlicher Mengen salzsauren Anilins nur kurze Zeit bis zum Eintritt der Indulinbildung in Gang erhalten wird [3]). Durch Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es, die Reaktion noch weiter zu mäßigen, und es wurde dann, neben dem Körper $C_{24}H_{18}N_4$ in der That auch die Verbindung $C_{18}H_{13}N_3$ erhalten [4]). Sie bildet rotviolette, wasserlösliche Salze. Durch

---

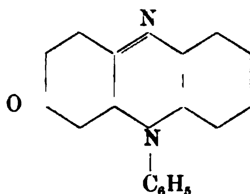
1) D. R. Pat.-Anmeldung K. 8562 vom 20. Aug. 1891. — Sehr schöne Ausfärbungen dieses „Naphtylblaus" auf Seide finden sich u. a. in A. Lehne's Färberzeitung 1891/92, Musterbeilage No. 1. 2. 5.

2) D. R. P. 50534 vom 10. Mai 1889; 54657 vom 22. Febr. 1890.

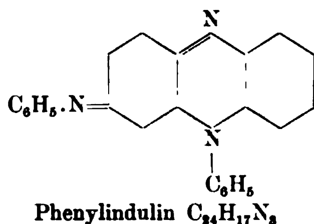
3) Dieser, als Indamin bezeichnete Farbstoff dient zur Herstellung tiefer Indigotöne auf Baumwolle und zu Mischfarben. Siehe E. Ullrich, Chem. Ztg. 1890, 375.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 838.

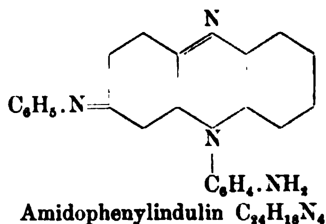
Erhitzen mit Salzsäure geht sie in das dem Rosindon entsprechende Benzolindon über:



Das lösliche Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ enthält eine Amidogruppe, welche sich entfernen läßt, und man gelangt so zu einem Phenylindulin

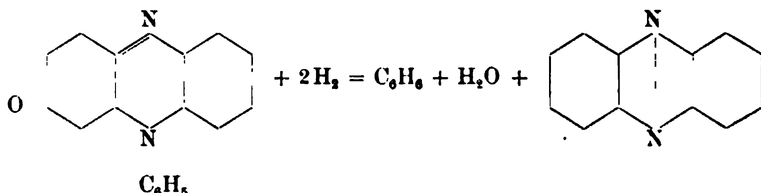


Phenylindulin $C_{24}H_{17}N_3$



Amidophenylindulin $C_{24}H_{18}N_4$

Durch Erhitzen mit Säuren wird das Phenylindulin gespalten, wobei neben anderen Körpern Benzolindon entsteht. Wird dieses im Wasserstoffstrome mit Zinkstaub geglüht, so giebt es Phenazin:

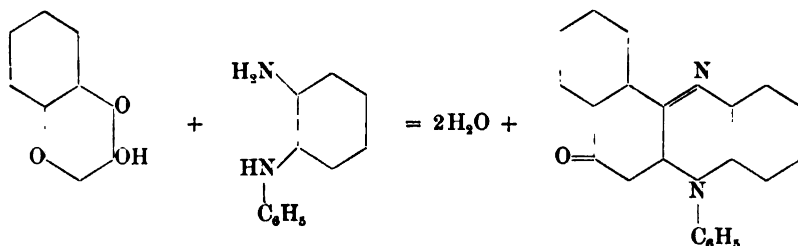


Die Gesamtheit dieser Reaktionen läßt an der Richtigkeit der aufgestellten Formeln keinen Zweifel. Zahlreiche interessante Umsetzungen, welche sich an dieselben knüpfen, können hier leider nicht besprochen werden.

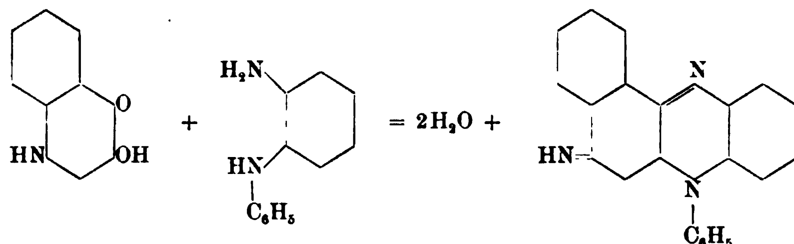
Die Natur der technisch schon so lange fabrizierten Induline ist durch die hervorragende Arbeit, über welche soeben berichtet wurde, noch nicht aufgeklärt. Offenbar entsteht in der Indulinschmelze zunächst Azophenin und die wasserlöslichen Benzolinduline $C_{18}H_{13}N_3$ und $C_{24}H_{18}N_4$. Diese gehen dann durch die weitere Einwirkung des Anilins bei höherer Temperatur in die spritlöslichen Induline über — ähnlich wie das Rosanilin durch Erhitzen mit Anilin in spritlösliches Triphenylrosanilinblau verwandelt wird.

Interessante Beiträge zur Kenntnis der Rosinduline und ihrer

Beziehungen zu den Eurhodinen und Safraninen haben auch F. Kehrmann und J. Messinger geliefert[1]). Vor allem führten sie eine Synthese des Rosindons[2]) aus, welche für die von O. Fischer und E. Hepp aufgestellte Konstitutionsformel dieses Körpers eine unzweideutige Bestätigung abgiebt. Derselbe bildet sich durch Vereinigung von Oxy-α-Naphtochinon und Phenyl-o-Phenylendiamin, und zwar schon durch bloßes Vermischen ihrer kalten konzentrierten alkoholischen Lösungen:



In analoger Weise gelang ihnen auch die Synthese des Rosindulins aus Oxy-α-Naphtochinonimid und Phenyl-o-Phenylendiamin:

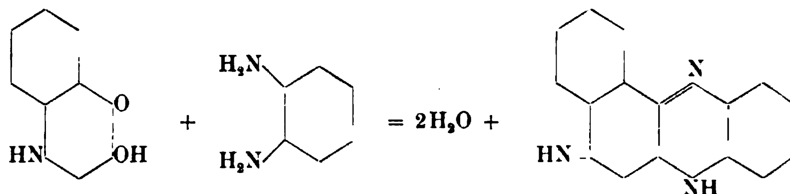


Durch ganz ähnliche Umsetzungen zwischen Oxy-p-Chinonen resp. Oxy-p-Chinonimiden und nicht alkylierten o-Diaminen waren Kehrmann und Messinger vor einiger Zeit zu neuen Synthesen der Eurhodine und Eurhodole gelangt[3]).

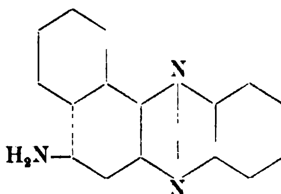
Dieses Ergebnis war einigermaßen überraschend, denn wenn man die genannten Farbstoffe als amidierte, bezw. hydroxylierte Phenazine ansieht, so waren diese Synthesen nur unter Annahme von Atomverschiebungen zu verstehen. Die Umsetzung sollte eigentlich erfolgen im Sinne der Gleichung:

---

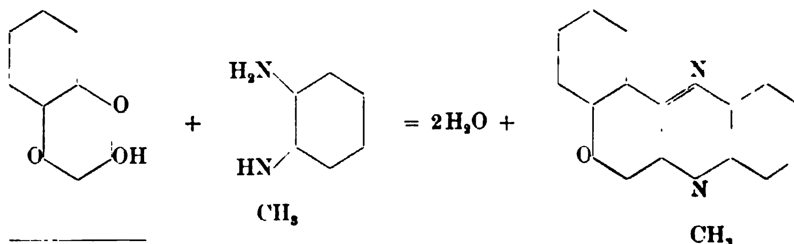
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 584. 2167.
2) K. u. M. wenden eine, von derjenigen O. Fischer's und E. Hepp's etwas abweichende Nomenklatur an; das Rosindon erhält nach ihnen den Namen Rosindulon.
3) Ber. d. chem. deutsch. Ges. (1890) **23**, 2446.



Wenn die **Eurhodine** aber amidierte Phenazine sind, so kommt dem Reaktionsprodukt — welches auf anderem Wege schon früher dargestellt wurde[1]) — die Formel zu

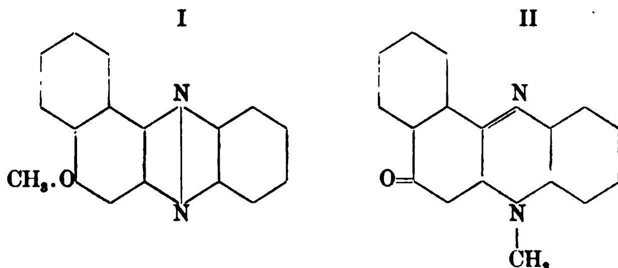


und seine Bildung bei der Einwirkung von **o-Phenylendiamin** auf **Oxynaphtochinonimid** muß mit einer Umlagerung verknüpft sein. Die Frage, ob den Eurhodinen die bisher angenommene Konstitution eigen ist, oder ob sie etwa auf Grund der obigen Synthese vielmehr als **p-Chinonimide** zu betrachten sind, ist Gegenstand der Diskussion zwischen **Kehrmann** und **Messinger**[2]) einerseits, O. **Fischer** und E. **Hepp**[3]) sowie R. **Nietzki** und **Hasterlik**[4]) andererseits gewesen. Es wurde auch hier, wie in ähnlichen Fällen von **Tautomerie**, von **stabilen und labilen Formen** gesprochen. **Kehrmann** und **Messinger** haben nun, um zu einer Lösung der Frage zu gelangen, ein **Eurhodol alkyliert** und das Produkt mit einem **Rosindon** verglichen, welches nach ihrer Methode mittels eines entsprechend alkylierten **o-Diamins** dargestellt wurde. Die letztere Reaktion musste beispielsweise in folgendem Sinne verlaufen:



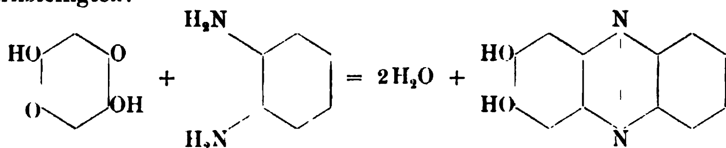
1) O. **Fischer** u. E. **Hepp**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 845.
2) l. c.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 2787.
4) ibid. (1891) **24**, 1339.

Die Methylierung des entsprechenden Eurhodols musste aber, je nachdem man ihm die eine, oder die andere der in Frage kommenden Formeln beilegt, ein Methylderivat I oder II geben:

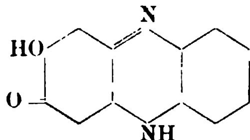


II ist, wie man sieht, mit der obigen Formel identisch. Entstand bei beiden Reaktionen derselbe Körper, so wäre damit die Formel II bewiesen, und damit eine Stütze für die, von Kehrmann und Messinger vertretene Ansicht gewonnen, nach welcher die Eurhodole nicht hydroxylierte Phenazine, sondern p-Chinonimide sind. — Der Versuch hat nun zu dem bemerkenswerten Ergebnis geführt, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Eurhodolnatrium zwei Aether entstehen, von welchen der eine mit dem synthetischen Methylrosindon identisch, der andere aber davon verschieden ist und die Eigenschaften eines Naphtophenazins besitzt. Es geht daraus in der That hervor, daß das α-Naphteurhodol ein desmotroper Körper ist.

Im Anschluß an diese Arbeiten möge hier gleich die Synthese des Dioxyphenazins erwähnt werden, welche R. Nietzki und G. Hasterlik[1]) mittels Dioxychinon und o-Phenylendiamin bewerkstelligten:



Nach der Anschauung von Kehrmann und Messinger käme dieser Verbindung die Formel zu

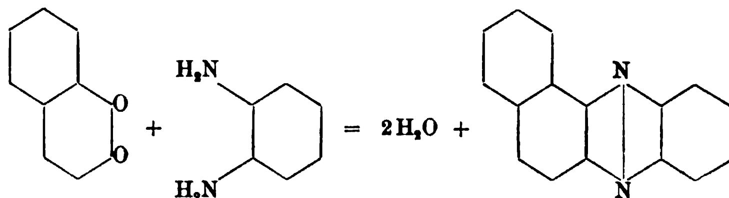


1) l. c.

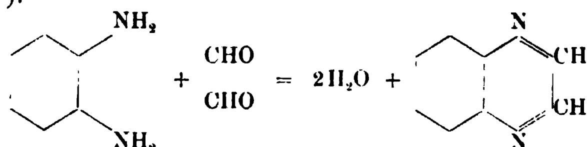
Einen neuen Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Indulinen und Safraninen bildet eine Beobachtung von Menton, welcher durch Erhitzen von salzsaurem Benzolazoxylidin, $C_6H_5.N{=}\overset{1}{N}.C_6H_2.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.HCl$ mit Anilin an Stelle des erwarteten Indulins ein Dimethylsafranin, $C_{20}H_{19}N_4Cl$ erhielt [1]).

Neuere Chinoxalinfarbstoffe.

Die im vorigen Abschnitte besprochenen Farbstoffe können zum Teil als Chinoxalinderivate bezeichnet werden, sofern sie sich nämlich von den Phenazinen ableiten, welche ja ihrerseits in die Klasse der Chinoxaline gehören. Nun sind aber die Phenazine, welche z. B. durch Kondensation von o-Diaminen mit aromatischen o-Diketonen entstehen



keineswegs die einfachsten Chinoxaline, wie denn auch Hinsberg, der Entdecker dieser interessanten Klasse organischer Verbindungen, zunächst solche Chinoxaline darstellte, welche aus o-Diaminen und aliphatischen Diketonen, bezw. Aldehyden, entstehen. So wird das typische Chinoxalin aus o-Phenylendiamin und Glyoxal erhalten [2]):

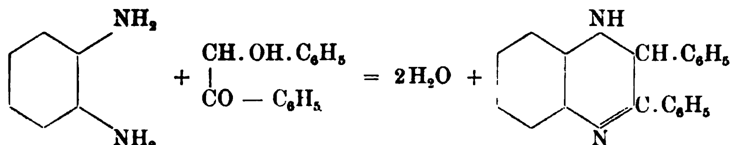


Der Unterschied dieser Körper von den Phenazinen besteht darin, daß bei letzteren der Azinring zwischen zwei Benzolresten steht, wodurch eine dem Anthracen analoge Verbindung entsteht (s. den vorigen Abschnitt), während er in den einfachen Chinoxalinen nur einseitig mit einem Benzolrest verwachsen ist.

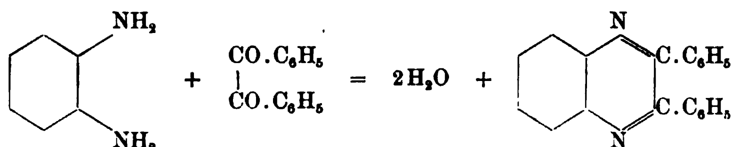
Während nun die bisher bekannten Körper der letzteren Art

1) Lieb. Ann. (1891) **263**, 337.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884) **17**, 318.

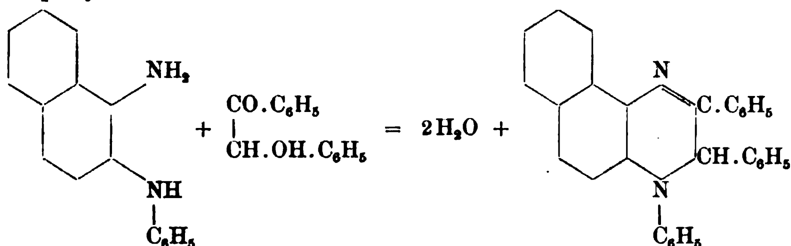
im allgemeinen farblose Verbindungen sind, wurden in allerjüngster Zeit von verschiedenen Seiten Vertreter der Reihe dargestellt, welche mit hervorragendem Farbstoffcharakter begabt sind. Die eine Gruppe dieser Verbindungen wurde von O. Fischer entdeckt[1]). Sie entstehen durch Kondensation von o-Diaminen mit α-Ketonalkoholen, wie Benzoïn, und sind dieser Bildung wie ihrer Zusammensetzung nach als bihydrierte Chinoxaline zu bezeichnen, z. B.:



Merkwürdigerweise sind diese Dihydrochinoxaline lebhaft gelb gefärbt und zeigen in ätherischer oder benzolischer Lösung eine intensiv gelb- oder braungrüne Fluorescenz, Eigenschaften, welche den nicht hydrierten Chinoxalinen abgehen. So ist das Diphenylchinoxalin, welches durch Kondensation von Benzil und o-Phenylendiamin entsteht

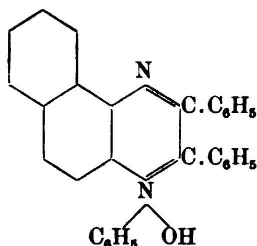


farblos und ohne Fluorescenz. Die Dihydrochinoxaline gehen übrigens durch Oxydation unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen sehr leicht in die nicht hydrierten Verbindungen über, so daß bei ihrer Darstellung zweckmäßig der Zutritt von Luft ausgeschlossen wird. Anders verläuft die Oxydation bei solchen Dihydrochinoxalinen, deren Imidwasserstoff durch organische Reste ersetzt ist. Hier bilden sich, wie O. Fischer in Gemeinschaft mit M. Busch gefunden hat[2]), eigentümliche Azoniumbasen. Aus Benzoïn und β-Phenylnaphtylendiamin erhält man:

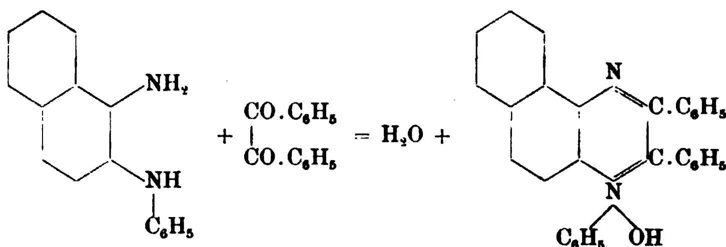


1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 719.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 1870. 2679.

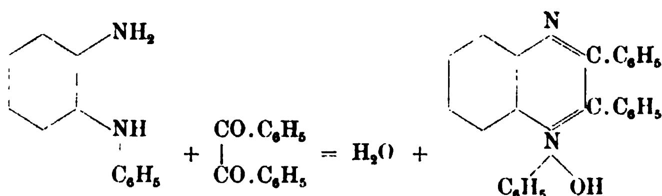
und aus letzterem durch Oxydation mit Eisenchlorid die Azoniumbase:



Die Azoniumbasen sind vor einigen Jahren von O. N. Witt entdeckt worden[1]); er erhielt sie durch Einwirkung von α-Diketonen, wie Benzil auf am Stickstoff substituierte o-Diamine. Die obige Base entsteht so im Sinne der Gleichung

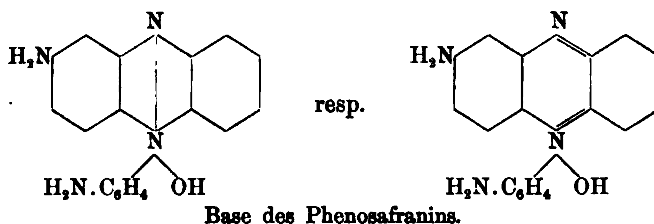


Der einfachste Vertreter dieser Reihe wurde von F. Kehrmann und J. Messinger[2]) dargestellt, aus Phenyl-o-Phenylendiamin und Benzil:



Er bildet schwefelgelbe Prismen, welche bei 134—135° schmelzen und sich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe und schön grüner Fluorescenz lösen. Die Azoniumbasen sind insofern von besonderem Interesse, als sie in naher Beziehung zu den Safraninen stehen, welche gleichfalls in gewissem Sinne als Azoniumverbindungen aufzufassen sind:

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1887) **20**, 1183.
2) ibid. (1891) **24**, 1239.



Base des Phenosafranins.

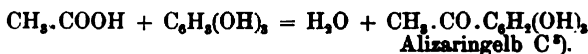
Oxyketonfarbstoffe.

Seitdem durch Gräbe und Liebermann 1868 das Alizarin als ein Dioxyanthrachinon erkannt worden ist, und seitdem ferner das Anthrachinon seinerseits als Diketon der Phtalsäure charakterisiert wurde, ist es in das Bewußtsein der Chemiker übergegangen, daß die wichtigen, schon im grauesten Altertume benutzten Farbstoffe der Krappwurzel als Oxyketonderivate zu betrachten sind. Inzwischen hat sich die Fabrikation des künstlichen Alizarins zu einem der mächtigsten Zweige der deutschen Farbenindustrie entwickelt. Zu dem Alizarin traten noch einige, ihm nahestehende Glieder derselben Gruppe: die Trioxyanthrachinone oder Purpurine, ferner das Nitroalizarin oder Alizarinorange, dessen Bedeutung hauptsächlich in seiner Anwendung zur Darstellung des Alizarinblau wurzelt, und einige andere. Die Entwickelung der Alizarinindustrie schien damit nach der qualitativen Seite hin im wesentlichen zum Abschlusse gelangt, und die Hauptbemühungen zu ihrer weiteren Ausgestaltung richteten sich einerseits auf Vervollkommnung und Verfeinerung der Arbeitsmethoden, und führten zu immer reineren und zugleich wohlfeileren Produkten; andererseits auf immer massenhaftere Gestaltung der Produktion. In der That hat die Alizarinindustrie, nachdem sie in dem ersten Dezennium ihres Bestehens den Krapp in einem wahren Siegeslaufe aus dem Felde geschlagen, sich bald zu einer echten Grossindustrie entwickelt. Erst jüngst hat sie wieder einen wichtigen Erfolg errungen, indem die gewiss und mit Recht konservative Heeresverwaltung Oesterreich-Ungarns die Anwendung der Alizarinfarbstoffe zum Färben der Militärtuche zugelassen hat. — In der That, wenn man zur Zeit als die ersten Anilinfarben die Menschheit mit ihrem früher ungeahnten Glanze zu blenden begannen, diesen Erzeugnissen nicht mit Unrecht den Vorwurf machte, daß sie die altehrwürdigen Pflanzenfarbstoffe zwar an Schönheit übertreffen, an Echtheit ihnen aber allzusehr nachstünden, — so mußte dieser Vorwurf gegenüber den Alizarinfarbstoffen verstummen. Ist ja das künstliche Alizarin mit dem wertvollsten Bestandteile der Krappwurzel durchaus identisch; den meisten andern

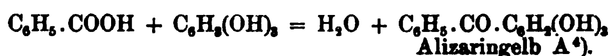
Farbstoffen des Pflanzenreiches aber ist es hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit der erzeugten Färbungen weit überlegen.

Unter den zahlreichen Hydroxylderivaten des Anthrachinons kann aber nur eine verhältnismäßig beschränkte Zahl in der Farbentechnik Verwendung finden. Die mittels dieser Körper erzeugten Färbungen beruhen durchweg auf ihrer Fähigkeit, mit Metalloxyden gefärbte und unlösliche Lacke zu bilden, und es wurde schon im allgemeinen Teile dieses Berichtes darauf hingewiesen, daß diese Fähigkeit an das Vorhandensein von zwei in Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppen geknüpft ist[1]). — Dagegen ist es andererseits schon lange bekannt, daß nicht nur das Anthrachinon im stande ist, solche „beizenziehende" echte Farbstoffe zu liefern, sondern daß diese Fähigkeit auch andern, ja selbst den einfachsten aromatischen Ketonen zukommt. So ist das 1861 von Roussin entdeckte Dioxy-α-Naphtochinon, $C_{10}H_4(OH)_2O_2$ in seinem Charakter als Farbstoff dem Alizarin so nahe verwandt, daß es mit dem Namen Naphtazarin belegt worden ist. Seine Bisulfitverbindung ist von der Bad. Anilin- und Sodafabrik als Naphtazarin S in die Farbentechnik eingeführt worden[2]); es dient zum Schwarzfärben von Wolle und Baumwolle unter Anwendung von Chrombeizen. Obwohl kein Anthrachinonderivat, wird es in der Färberei doch ganz nach Art der Alizarinfarbstoffe verwendet, und ist deshalb wohl auch mit dem Namen „Alizarinschwarz" bezeichnet worden. Ähnliches gilt von anderen Farbstoffen gleichen Charakters. So führt das Cöruleïn und seine Bisulfitverbindung im Handel die Namen Alizaringrün oder Anthracengrün, welche freilich in diesem Falle wissenschaftlich noch eher zu rechtfertigen sind, insofern diese Verbindungen sich von einem Phenyloxathranol ableiten, also immerhin als Anthracenderivate gelten müssen.

In neuerer Zeit sind nun auch Hydroxylderivate des Aceto- und Benzophenons als gelbe „Alizarinfarbstoffe" aufgetreten. Man erhält sie durch Kondensation von Eisessig, bezw. Benzoësäure mit Pyrogallol:



$$CH_3.COOH + C_6H_3(OH)_3 = H_2O + CH_3.CO.C_6H_2(OH)_3$$
Alizaringelb C[3]).



$$C_6H_5.COOH + C_6H_3(OH)_3 = H_2O + C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)_3$$
Alizaringelb A[4]).

An Stelle der Benzoësäure kann im letzteren Falle auch Benzotrichlorid unter Mitanwendung eines wasserhaltigen Lösungsmittels,

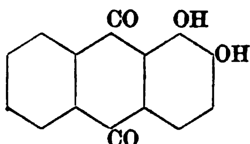
1) S. 405.
2) D. R. P. 41 518 vom 3. April 1887.
3) Nencki u. Siebert, Journ. pr. Chem. N. F. (1881) **23**, 147. 538; Bad. Anilin- u. Sodafabr. D. R. P. 50 238 vom 28. Mai 1889.
4) Dieselbe, D. R. P. 49 149 v. 24. April 1889; 50 450/51 v. 28. Mai 1889.

z. B. 90 % Alkohol verwendet werden[1]). Übrigens können auch Homologe und Substitutionsprodukte an Stelle der genannten Körper treten; wie man z. B. aus Salicylsäure und Pyrogallol ein Tetraoxybenzophenon, $C_6H_4.OH.CO.C_6H_2(OH)_3$ erhält.

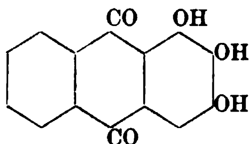
Das Galloflavin, ein durch gemäßigte Oxydation von Gallussäure entstehender, grünlich gelber Beizenfarbstoff[2]) ist wohl gleichfalls ein Oxyketonderivat[3]).

Da im Pyragallol und der Gallussäure, $C_6H_2.COOH(OH)_3$ die Hydroxylgruppen benachbart sind, so müssen natürlich die, sich von ihnen ableitenden Farbstoffe die Hydroxyle gleichfalls in Orthostellung enthalten, womit ihr Verhalten in der Färberei — wenn auch nicht erklärt — so doch mit den sonst bekannten Thatsachen in Einklang gesetzt ist.

Von den Derivaten des Anthrachinons ist noch immer das Alizarin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$,



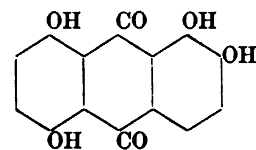
selbst weitaus der wertvollste Farbstoff. Es dient zur Herstellung der feinsten, blaustichig roten Färbungen, während Anthra- und Flavopurpurin, beides Trioxyanthrachinone $C_{14}H_5O_2(OH)_3$, für sich oder in Mischung mit Alizarin, die mehr gelbstichigen „Marken" bilden. Die künstliche Darstellung desjenigen Trioxyanthrachinons, welches das Alizarin in der Krappwurzel begleitet, des Purpurins hat dagegen technisch nicht die Erwartungen gerechtfertigt, welche seiner Zeit an die Lösung dieses Problems geknüpft wurden. — Ein anderes Trioxyanthrachinon, das von Seuberlich entdeckte[4]) und durch Kondensation von Gallussäure mit Benzoësäure oder Phtalsäureanhydrid zu erhaltende Anthragallol



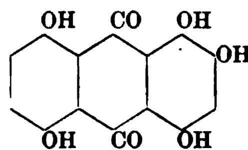
ist von der Bad. Anilin- und Sodafabrik als beizenfärbendes Anthracenbraun in die Technik eingeführt worden. — Diesen

1) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 54 661 v. 6. Mai 1890.
2) Dieselbe, D. R. P. 37 934 v. 20. April 1886.
3) R. Bohn u. C. Gräbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1887) **20**, 2327.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1877) **10**, 38.

schon länger bekannten Oxyanthrachinonfarbstoffen haben sich in neuerer Zeit noch ein Tetra- und ein Pentaoxyanthrachinon angeschlossen[1]):



Tetraoxyanthrachinon
Alizarin Bordeaux =
Chinalizarin



Pentaoxyanthrachinon
Alizarincyanin.

Ersteres wird durch Oxydation des Alizarins mittels rauchender Schwefelsäure und Verseifen des zuerst gebildeten Schwefelsäureesters erhalten; letzteres durch Oxydation des Tetraoxyderivates. Dieses ist mit dem von Liebermann und Wense[2]) aus Hydrochinon und Hemipinsäure erhaltenen Chinalizarin identisch[3]). — Das Alizarinbordeaux färbt mit Thonerde gebeizte Wolle bordeauxrot; mit Chrom gebeizte dunkelviolettblau; durch Alizarincyanin wird Wolle mit Thonerdebeize violett, mit Chrombeize blau gefärbt[4]). — Durch weitere Oxydation mit Schwefelsäure geht das Alizarinbordeaux in ein Hexaoxyanthrachinon über. — Auch durch Oxydation von Anthra- und Flavopurpurin sowie von Rufigallol haben die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. höher hydroxylierte Verbindungen erhalten[5]). Oxyanthra- und Oxyflavopurpurin geben auf gebeizter Wolle blaustichigere Färbungen, als die Ausgangskörper.

Von den Substitutionsprodukten des Alizarins wurde bereits das 1874 von Strobel entdeckte Nitroalizarin oder Alizarinorange erwähnt. Ein Amidoalizarin, $C_{14}H_5O_2.NH_2(OH)_2$ wurde 1885 von der Bad. Anilin- und Sodafabrik als Alizarinmarron in die Färberei eingeführt. — Einige nähere Angaben über Nitro- und Amidoderivate des Alizarins und Purpurins machte kürzlich R. Brasch[6]).

Die Sulfosäuren des Alizarins und des Purpurins werden schon seit mehreren Jahren technisch dargestellt und dienen beson-

1) Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, D. P. Anm. F. 4885 vom 7. Mai 1890; F. 4807 vom 11. Juni 1890; F. 4897 vom 25. Juli 1890; F. 4972 vom 13. September 1890; F. 5009 vom 4. Oktober 1890; R. E. Schmidt, Journ. pr. Chem. N. F. **43**, 237.

2) Lieb. Ann. (1887) **240**, 297.

3) C. Gräbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 3739; Gattermann, Journ. pr. Chem. N. F. **43**, 246.

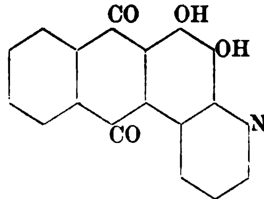
4) Näheres über die Anwendung dieser Farbstoffe in der Färberei teilte R. Lepetit mit in A. Lehne's Färberzeitung 1890/91, 224.

5) D. P. Anm. F. 4876 vom 25. Juli 1890; F. 5064 vom 7. Nov. 1890.

6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 1610.

ders zur Färberei der Wolle; sie werden als Alizarin S u. s. w. bezeichnet. Auf zwei neue Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, welche sich auf ihre Darstellung beziehen, sei hier nur verwiesen[1]).

Ein sehr wichtiges Alizarinderivat ist das 1877 von Prud'homme entdeckte Alizarinblau, welches von Brunck in die Technik eingeführt und von Gräbe[2]) als Dioxyanthrachinonchinolin erkannt worden ist:



Seine Anwendung in der Praxis war anfänglich durch seine Unlöslichkeit erschwert; die Entdeckung einer wasserlöslichen Bisulfitverbindung beseitigte diese Schwierigkeit[3]) und wenn das „Alizarinblau S" nicht immer noch recht hoch im Preise stünde, so würde es dem Indigo ein gefährlicher Konkurrent geworden sein. In letzter Zeit wurde ein Patent zur Überführung des Alizarinblau in lösliche Verbindungen genommen, welches hier als Kuriosum erwähnt werde[4]). Nach demselben wird das Alizarinblau, statt mit Alkalisulfit, mit neutralen oder sauren Sulfiten organischer Basen, sowie auch mit schwefliger Säure selbst verbunden. P. Friedländer sagt von diesem Verfahren, es sei praktisch wertlos und das Patent nur zur Verhütung von Umgehungen genommen.[5])

Wie wir oben sahen, kann das Alizarin durch Schwefelsäure zu höher hydroxylierten Verbindungen oxydiert werden. Die analoge Umsetzung erfährt auch das Alizarinblau, und es werden so neue Farbstoffe erhalten, deren wasserlösliche Bisulfitverbindungen als Alizarinindigblau S und Alizaringrün S auf chromgebeizter Wolle ebenso wie das Alizarinblau selbst sehr echte Färbungen geben[6]). — C. Gräbe[7]) hat im letzten Jahre diese Körper näher untersucht und gefunden, daß das Alizaringrün ein Tri- und ein Tetraoxyanthrachinonchinolin enthält, während das Alizarinindigblau hauptsächlich aus der Pentaoxyverbindung besteht:

---

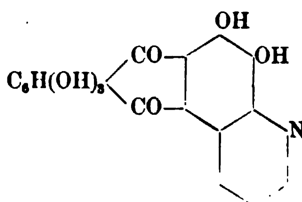
1) D. R. P. 56 951, 56 952 vom 8. Mai 1890.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1878) **11**, 1646; (1879) **12**, 1416.
3) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 17 695 v. 14. Aug. 1881 u.s.w.
4) Dieselbe, D. R. P. 54 390 vom 30. April 1890.
5) Fortschritte der Teerfarbenfabrikation II (1891), 118.
6) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 46 654 vom 19. Aug. 1888; 47 252 vom 20. Oktober 1888.
7) C. Gräbe u. A. Philips, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 2297.

$C_{17}H_7NO_2(OH)_2$ Dioxyanthrachinonchinolin
Alizarinblau

$\begin{cases} C_{17}H_6NO_2(OH)_3 \\ C_{17}H_5NO_2(OH)_4 \end{cases}$ Trioxyanthrachinonchinolin / Tetraoxyanthrachinonchinolin
Alizaringrün

$C_{17}H_4NO_2(OH)_5$ Pentaoxyanthrachinonchinolin.
Alizarinindigblau.

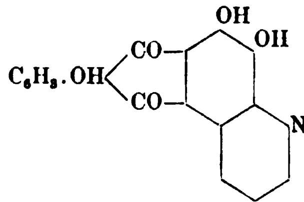
Durch Oxydationsversuche wurde festgestellt, daß bei der Bildung dieser Körper die Hydroxylierung nicht im Pyridin-, sondern im Benzolkern erfolgt ist, woraus sich für den Hauptbestandteil des Alizarinindigblau die folgende weiter aufgelöste Formel ergiebt:



Alizarinblau läßt sich auch nitrieren[1]). Das Nitroalizarinblau färbt mit Chrom gebeizte Wolle blaugrün. Durch Reduktion geht es in ein Amidoalizarinblau über, welches ein ausgiebiger, rotvioletter Farbstoff ist und in gleicher Weise fixiert wird.

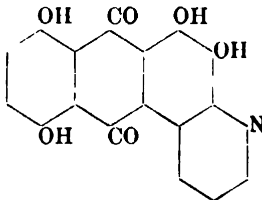
Chinolinderivate des Anthra- und Flavopurpurins sind von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst erhalten worden[2]). Zu ihrer Darstellung führt man diese beiden Trioxyanthrachinone durch Nitrieren und nachfolgende Reduktion in Amidoanthrapurpurin bezw. Amidoflavopurpurin über und unterwirft diese beiden Verbindungen durch Erwärmen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure der Skraup'schen Reaktion. Man erhält so zwei Produkte, welche für sich oder in Form ihrer Bisulfitverbindungen zum Schwarzfärben der Wolle oder zum Druck auf Baumwolle benutzt werden können. Das Anthrapurpurinchinolin liefert dabei ein blaustichigeres Schwarz, als die Flavopurpurinverbindung. Beiden Körpern dürften nach ihrer Entstehung Formeln zukommen, welche in dem Schema:

1) Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst, D. R. P. 59 190 vom 17. Januar 1891.
2) D. R. P. 54 624 vom 11. April 1890.



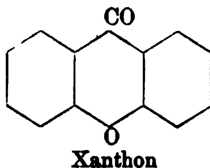
ihren gemeinsamen Ausdruck finden.

Ein Tetraoxyanthrachinonchinolin von der vermutlichen Formel:

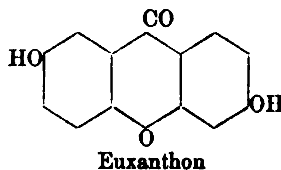


dürfte ferner der grünblaue Farbstoff sein, welchen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld[1]) aus dem Alizarinbordeaux (s. o. S. 488) darstellen, indem sie dasselbe nitrieren, amidieren und den Nitro- mit dem Amidokörper der Skraup'schen Reaktion mittels Glycerin und Schwefelsäure unterwerfen.

Zu den Oxyketonderivaten gehört auch das Euxanthon, ein Körper, welcher seit langer Zeit schon das Interesse der Chemiker gefesselt hat. Es bildet eine glycosidartige Verbindung, die Euxanthinsäure, welche in Form ihres Magnesiumsalzes den Hauptbestandteil des, als gelbe Malerfarbe verwendeten Indian-Yellow oder Purrée darstellt. Von diesem Produkte darf jetzt wohl ziemlich sicher angenommen werden, daß es in tropischen Ländern aus dem Harne pflanzenfressender Tiere gewonnen wird. Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure wird die Euxanthinsäure in Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$ und Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$ gespalten. Der letztere Körper hat sich als ein Dioxyderivat der, früher als Diphenylenketonoxyd bezeichneten, von Gräbe sehr glücklich Xanthon genannten Verbindung erwiesen, und zwar höchst wahrscheinlich im Sinne der folgenden Formeln:[2])



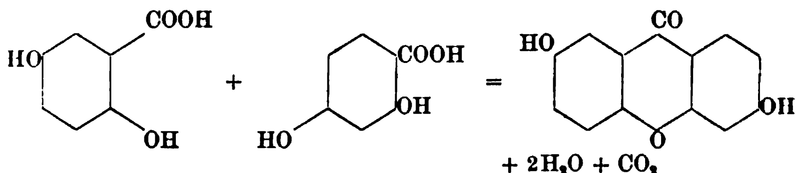
Xanthon



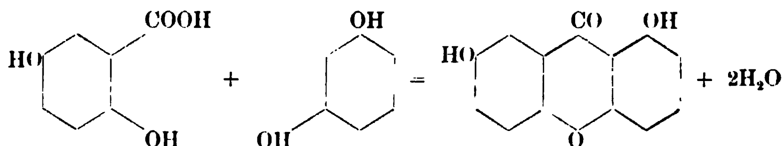
Euxanthon

1) D. R. P. 58480 vom 10. Juni 1890.
2) S. besonders C. Gräbe, Lieb. Ann. (1889) **254**, 265.

(s. auch oben S. 456) Gräbe hatte nämlich nach vielfachem vergeblichem Bemühen das Euxanthon synthetisch durch Kondensation von Hydrochinoncarbonsäure mit β-Resorcylsäure erhalten:

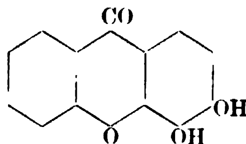


St. v. Kostanecki und B. Nessler[1]) haben nun neuerdings gefunden, daß die Synthese des Euxanthons sich auch mittels Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin bewerkstelligen läßt, und wiesen darauf hin, daß diese, sowie die Graebe'sche Bildungsweise auch mit einer etwas abweichenden Formulierung des Euxanthons vereinbar ist:



Während nach Gräbe das Euxanthon als ein unsymmetrisches m-p-Dioxyxanthon erscheint, wäre es nach der letzteren Auffassung als m-o-Derivat zu betrachten.

Übrigens ist teils von Gräbe, teils von Kostanecki und seinen Schülern eine ganze Anzahl isomerer und homologer, sowie mehrkerniger Oxyxanthone dargestellt worden, welche aber hier nicht näher besprochen werden können.[2]) Erwähnt sei nur noch, daß aus dem, mittels Salicylsäure und Pyrogallol zu erhaltenden Tetraoxybenzophenon $\overset{2}{C_6H_4}.\overset{1}{OH}.CO.C_6H_2\overset{2,3,4}{(OH)_3}$ durch Erhitzen mit Wasser ein isomeres des Euxanthons erhalten wurde, welches seiner Bildungsweise nach zu formulieren ist:[3])

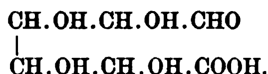


Ferner ist von Interesse eine gelegentliche Beobachtung von

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 3980.
2) Gräbe, l. c. v. Kostanecki u. Nessler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 1894; l. c.
3) Gräbe u. Eichengrün, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 967.

E. Bamberger und L. Strasser[1]), welche bei der Elektrolyse einer Lösung von Phenol in schmelzendem Kali, neben Salicylsäure u. a. kleine Mengen von Xanthon erhielten.

Das zweite Spaltungsprodukt der Euxanthinsäure, die Glycuronsäure, wurde im Harn von Tieren nachgewiesen, welche mit Kampher und ähnlichen Körpern gefüttert wurden. Sie ist kürzlich von E. Fischer und O. Piloty[2]) synthetisch erhalten worden und zwar durch Reduktion des Lactons der Zuckersäure $C_6H_8O_7$ mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure. Sie ist eine normale Alkohol-Aldehydsäure



Schließlich sind hier noch die Arbeiten von J. Herzig[3]) zu erwähnen, welcher seit längerer Zeit mit dem Studium des Quercetins und seiner Derivate beschäftigt ist, und dabei auf einen Parallelismus der Reaktionen dieser Körper und derer der Euxanthongruppe aufmerksam geworden ist. Ein bestimmter Schluß auf die Natur des Quercetins hat sich aber daraus noch nicht ergeben, und so mag dieser Hinweis auf die sehr sorgfältigen Arbeiten hier genügen.

Indigo.

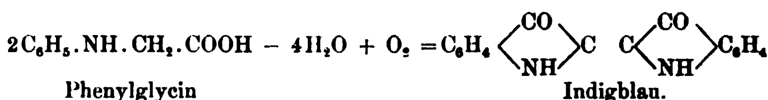
Als im Jahre 1880 Adolf Baeyer nach jahrelangen Bemühungen die Synthese des Indigblaus mit Hilfe der o-Nitrophenylpropiolsäure gelang, da glaubte man an diese bedeutungsvolle Entdeckung weitgehende Hoffnungen für die Technik knüpfen zu dürfen. Diese Erwartungen erhielten erneute Nahrung durch die Auffindung noch anderer, gleichfalls durch Baeyer verwirklichter Bildungsweisen des wichtigen Farbstoffes, von welchen hier nur an diejenige aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton erinnert werden möge.

Allein die Entwickelung der Thatsachen hat diese Wünsche für die Zukunft nicht erfüllt. Die Pflanze arbeitet bisher immer noch wohlfeiler als die chemische Fabrik und der Kampf zwischen Kunst und Natur ist vorläufig — im Gegensatze zu demjenigen zwischen dem synthetischen Alizarin und der Krapppflanze — zu Gunsten der Natur entschieden. Zwar die Synthese des Indigblaus mittels Phenylpropiolsäure glaubte man, trotz der hohen Herstellungskosten, in einem gewissen Umfange technisch verwerten zu können. Denn mittels dieser

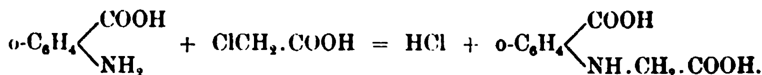
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 3212.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 521.
3) Monatsh. Chem. **12**, 161. 172. 177.

Reaktion kann der Farbstoff auf der Gewebsfaser erzeugt werden und dies bietet für gewisse feinere „Genres“ des Kattundruckes Vorteile vor der Anwendung des fertigen Indigos. Allein die Drucktechnik hat diese Schwierigkeit überwunden, und jene feinen blauen Zeichnungen auf weißem Grunde werden heute — nach dem Schlieper'schen Verfahren — ebenso schön und zugleich wohlfeiler mit natürlichem Indigblau hergestellt.

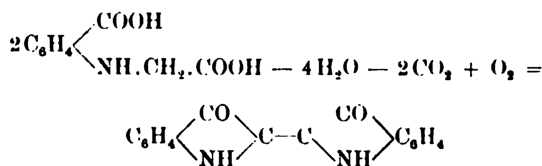
Da erhielt vor kurzem die Frage von verschiedenen Seiten einen neuen Anstoß. W. Flimm[1]) beschrieb eine Synthese des Indigblaus durch Schmelzen von Bromacetanilid, $CH_2Br.CO.NHC_6H_5$, mit Ätzkali. Es entsteht ein Leukokörper, welcher durch Oxydation leicht in Indigoblau übergeht. Bald darauf erhielt K. Heumann[2]) Indigblau durch Schmelzen von Phenylglycin mit Kali. Löst man die Schmelze in Wasser, so entsteht zunächst eine Küpe, welche an der Luft schnell Indigblau abscheidet. Der Vorgang ist in seinem näheren Verlaufe noch nicht aufgeklärt; sein Gesamtergebnis läßt sich aber durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Weiter fand K. Heumann[3]) noch einen zweiten Weg, welcher von der Anthranilsäure seinen Ausgang nimmt. Diese wird zunächst durch Erhitzen mit wässeriger Chloressigsäure in Phenylglycin-o-Carbonsäure übergeführt:

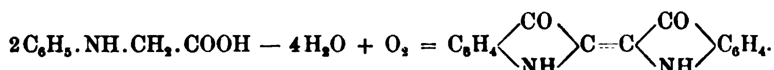


Auch diese Säure giebt, mit Alkali geschmolzen, beim Behandeln der Schmelze mit Wasser eine gelbe Lösung, welche beim Durchleiten von Luft, oder durch Oxydation mit Eisenchlorid Indigblau liefert. Der Prozeß läßt sich, ohne Rücksicht auf Zwischenprodukte, folgendermaßen formulieren:



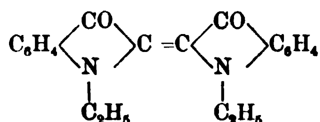
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 57.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 3043.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 3431.

Fast gleichzeitig mit diesen Reaktionen wurden auch von anderer Seite ähnliche Indigosynthesen bekannt gemacht. A. Biedermann und R. Lepetit[1]) sowie L. Lederer[2]) benutzten dazu die aus Anilin und Chloressigsäure leicht zu erhaltende Anilidoessigsäure, welche gleichfalls durch Schmelzen mit Alkalien und nachherige Oxydation in Indigblau übergeht:

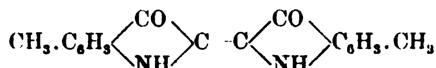


$$2C_6H_5.NH.CH_2.COOH - 4H_2O + O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4.$$

Diese Reaktionen erhalten dadurch noch ein besonderes Interesse, daß sie zur Darstellung von alkylierten Indigfarbstoffen benutzt werden können, und zwar steht es frei, die Alkyle an den Kohlenstoff oder Stickstoff zu binden[3]). So erhält man aus Äthylanilin und Chloressigsäure ein Äthylphenylglycin, $C_6H_5N(C_2H_5).CH_2.COOH$, welches durch Kalischmelze und nachherige Oxydation ein Diäthylindigblau:



liefert. Dieser Körper ist offenbar identisch mit der von Baeyer durch Reduktion des Äthyl-ψ-Isatins erhaltenen Verbindung; er färbt etwas grünlicher, als der gewöhnliche Indigo. — Aus o-Toluidin und Chloressigsäure entsteht ein o-Tolylglycin, $C_6H_4.CH_3.NH.CH_2.COOH$; dies giebt ein Dimethylindigoblau:

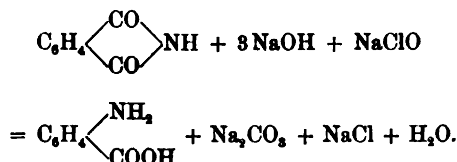


welches gleichfalls grünlicher färbt, als gewöhnlicher Indigo. Auffallender Weise färbt dagegen die Sulfosäure Wolle in saurem Bade röter als Indigokarmin. Auch dieses Dimethylindigblau ist wahrscheinlich mit einem bereits bekannten Produkte identisch, welches nach einem Patente der Höchster Farbwerke aus o-Nitrotoluylaldehyd, $C_6H_3.CH_3.NO_2.CHO$ und Aceton gewonnen wird. — p-Tolylglycin giebt im Gegensatze zu der o-Verbindung auf demselben Wege keinen Indigofarbstoff[4]).

Ob die neuen Bildungsweisen des Indigoblau eine technische

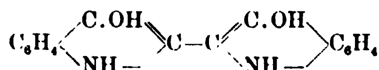
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1890) **23**, 3289.
2) Journ. pr. Chem. (1890) **42**, 383. 565; (1891) **43**, 303.
3) K. Heumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 977.
4) K. Heumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 1346.

Zukunft haben, läßt sich zur Zeit noch nicht mit einiger Sicherheit beurteilen; einstweilen sind sie durch Patente geschützt worden[1]). Auch hat die Bad. Anilin- und Sodafabrik ein neues Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure patentiert, welches gleichfalls auf die Indigosynthese abzielt[2]). Es besteht in der Einwirkung von Chlor, Brom, unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzen auf Phtalimid in wässrig-alkalischer Lösung:



In einem nahen, aber noch nicht genügend aufgeklärten Zusammenhang zu den eben besprochenen Reaktionen steht eine neue Bildungsweise der Indigoblaudisulfosäure durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure (z. B. von 80 % SO_3) auf Phenylgycin. Dieselbe wurde fast gleichzeitig in den Laboratorien der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld und der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch B. Heymann[3]) bezw. R. Knietsch[4]) aufgefunden. Auch in diesem Falle entsteht zunächst ein farbloses Zwischenprodukt, welches erst durch nachherige Oxydation in den Farbstoff übergeht.

Sehr interessante Beiträge zur Kenntnis des Indigoblau sind ganz kürzlich noch von C. Liebermann gegeben worden[5]). Schon vor einigen Jahren[6]) beschrieb derselbe ein in schönen Nadeln krystallisierendes Diacetylindigweiß, $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$, welches durch Behandlung von Indigo mit einer Mischung von Zinkstaub, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid erhalten wird. Nach der, von Baeyer für das Indigweiß aufgestellten Formel



sollte man eigentlich die Bildung eines Tetraacetylderivates erwarten. — Der Genannte hat nun diesen Körper in Gemeinschaft mit F.

1) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 54 626 vom 6. Mai 1890; 56 273 vom 11. Juni 1890; 58 276 vom 15. August 1890. Anmeld. B. 11 246 vom 27. Oktober 1890; B. 11 457 vom 29. Dezember 1890.

2) D. R. P. 55 988 vom 17. Mai 1890.

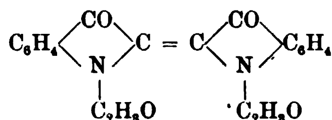
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 1476. 3066. D. Pat. Anm. F. 5119 vom 8. Dezember 1890.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1891) **24**, 2086.

5) ibid. 4130.

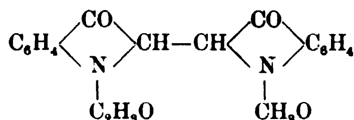
6) ibid. (1888) **21**, 442 Anm.

Dickhuth eingehender studiert. Durch Oxydation mittels salpetriger Säure in Eisessig wurde derselbe in ein Diacetylindigblau überführt:

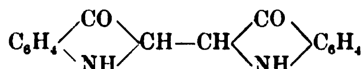


Diese Verbindung scheidet sich bei ihrer Bildung in karminroten Krystallblättchen ab; in den meisten Lösungsmitteln ist sie wenig löslich, in Benzol aber mit prächtig roter Farbe. Durch Erwärmen mit verdünntem Alkali geht sie leicht in Indigblau über. — Die Existenz und Bildung des Diacetylindigblau ist ein neuer und sehr direkter Beweis für die Richtigkeit von Baeyer's Indigoformel, insbesondere für die Anwesenheit der beiden Imidgruppen in derselben. Das Acetylderivat konnte übrigens auch direkt aus dem Indigo erhalten werden durch Einwirkung von viel Acetylchlorid und kochendem Eisessig.

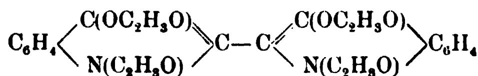
Das Diacetylindigweiß ist in kaltem Alkali unlöslich; man könnte daher vielleicht geneigt sein, ihm die Formel



zuzuschreiben, wonach es sich von einem tautomeren Indigweiß

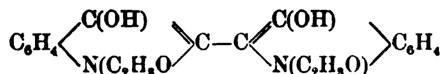


ableiten würde. Ein solches kann naturgemäß kein Tetra-, sondern nur ein Diacetylderivat bilden. — Dagegen wurde schließlich ein wirkliches Tetraacetylindigweiß



durch reduzierende Acetylierung des Acetylindigos erhalten. Auch dieses giebt beim Kochen mit verdünntem Alkohol wieder Indigblau.

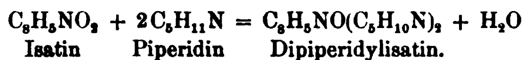
Endlich wurde noch ein tautomeres (β) Diacetylindigweiß erhalten, und zwar durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetylindigblau. Das Hydrazin wirkt hierbei als Reduktionsmittel. Im Gegensatze zu der oben beschriebenen isomeren Verbindung löst sich das β-Diacetylindigweiß in kaltem Alkali zu einer Indigküpe, und es muß ihm daher wohl die Formel



zuerkannt werden. Durch weiteres Acetylieren geht es in das auch aus Diacetylindigblau entstehende Tetraacetylindigweiß über.

Unter den analytischen Methoden zur Wertbestimmung des Indigos sind bekanntlich diejenigen am gebräuchlichsten, welche auf der Oxydation und Entfärbung des Farbstoffes in schwefelsaurer Lösung beruhen. Die Berechnung wird am besten auf eine Einstellung des Titers mittels reinen Indigotins basiert. Diese Methoden leiden aber an dem Fehler, daß in dem Handelsprodukte das Indigblau noch von anderen organischen Substanzen begleitet ist, welche gleichfalls auf den Oxydations-Titer wirken, und dadurch den Farbstoffgehalt zu hoch erscheinen lassen. — Die übrigen in Vorschlag gebrachten Methoden sind teils sehr umständlich und überdies kaum genauer. Fr. Völler[1]) zieht daher den Indigo nach Berzelius zuerst mit verdünnter Säure, Natron, Alkohol und heißem Wasser aus, um Indigleim, Indigbraun und Indigrot zu extrahieren, trocknet den rückständigen, noch mit erdigen Bestandteilen vermischten Farbstoff und bestimmt den Stickstoffgehalt desselben nach Kjeldahl. Durch Multiplikation mit 9.36 wird dann der Gehalt an Indigblau berechnet[2]). Chemisch reines, nach Berzelius gereinigtes und sublimiertes Indigblau ergab nach dieser Methode einen Gehalt von 99.85 %. — Vermutlich wird die Bestimmung des Farbstoffgehaltes in dem gereinigten Produkte ebenso leicht und sicher durch eine der Oxydationsmethoden ausgeführt werden können.

Aus dem Gebiete der Indigogruppe ist noch eine Arbeit von C. Schotten anzuführen, welcher aus Isatin und Piperidin einen eigentümlichen blauen Farbstoff erhielt, den er mit dem Namen Isatinblau belegte[3]). Erwärmt man die beiden Körper in alkoholischer Lösung, so vereinigen sie sich im Sinne der Gleichung:



$$C_8H_5NO_2 + 2C_5H_{11}N = C_8H_5NO(C_5H_{10}N)_2 + H_2O$$

Isatin Piperidin Dipiperidylisatin.

Das farblose Reaktionsprodukt geht bei raschem Erhitzen auf 125—160° in einem Luftstrom, oder besser durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur resp. bei etwa 60°, unter Abspaltung von Piperidin, in Isatinblau über. Dieser schöne,

1) Zeitschr. f. angew. Chem. (1891), 110.

2) F. Ulzer, welcher die verschiedenen Methoden der Indigoanalyse kritisch bespricht, weist darauf hin, daß bei der Multiplikation mit dem angegebenen Faktor ein relativ kleiner Fehler in der Stickstoffbestimmung sich nahezu verzehnfacht. (Mitt. d. technol. Gewerbemuseums in Wien. 1891, 178).

3) Ber. d. deutsch. Ges. (1891) **24**, 1366. 2604.

mit starkem Dichroïsmus begabte Farbstoff ergab bei der Analyse Zahlen, welche zu einer Formel $C_{36}H_{30}N_5O_4$ führten, die aber einen Einblick in seine Konstitution und den Mechanismus seiner Bildung nicht gewähren. — Aus dem analogen Kondensationsprodukt von Bromisatin und Piperidin wurde in entsprechender Weise ein Bromisatinblau erhalten, aber auch für dieses konnte aus den Analysen ein Schluß auf die chemische Natur nicht gezogen werden.

Photographie.

Von

J. M. Eder und **E. Valenta.**

Die Herstellung photographischer Objektive wurde in den letzten Jahren in hohem Grade durch die Einführung der neuen Jenenser Glassorten gefördert, welche speziell für photographische Zwecke günstige Resultate ergeben. Es wurde insbesondere das Barytglas (Baryt-Flint und Baryt-Crown) neben den altbekannten Flint- und Crowngläsern verwendet. Die neueren Objektive zeichnen sich durch Aplanatismus, großen Bildwinkel und korrekte Zeichnung neben ansehnlicher Helligkeit aus. Die neueren Aplanate und Antiplanete von Steinheil (München), Euryskope von Voigtländer (Braunschweig), Anastigmate von Zeiss (Jena) etc. sind unter Benutzung solcher Gläser hergestellt[1]). Dr. Miethe in Potsdam konstruierte ein neues telephotographisches Objektiv[2]). Dasselbe besteht aus einer Sammellinse, welche von einem entfernten Objekte ein Bild giebt, das dann durch eine Zerstreuungslinse entsprechend vergrößert wird. Ein mit diesem Instrumente, das einen sehr geringen Camera-Auszug (28—55 ccm) bedingt, hergestelltes Bild entspricht bezüglich seiner Größe demjenigen, das unter sonst gleichen Umständen nur mit Hilfe eines Objektives von 2—4 m Brennweite erhalten werden könnte. Auch Steinheil in München und Dallmeyer in London führten (1891) solche „Teleobjektive“ aus.

Die zahlreichen gegenwärtig verbreiteten Moment- oder Detektiv-Apparate finden sich in Pizzighelli's „Handbuch der Photographie für Amateure und Touristen“ (Bd. 1 „Photograph. Apparate“. 1891,

1) Über die näheren Einzelheiten der Konstruktion siehe Eder, „Die photographischen Objektive, ihre Eigenschaften und Prüfung.“ 1891. (Halle.)
2) Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1892, 152.

Halle) beschrieben; ferner s. David und Scolik „Die Momentphotographie“. (1892. Halle.)

Mannigfache Neuerungen sind bezüglich der Verwendung der Photographie zu wissenschaftichen Zwecken zu verzeichnen.

Zur Herstellung von Wolkenphotographieen, insbesondere dort wo es sich um Wiedergabe feiner Wolkengebilde handelt, wurde von R. Neuhauß die Anwendung von Erythrosinbromsilbergelatineplatten bei gleichzeitiger Verwendung des Zettnow'schen Kupferchromfilters empfohlen [1]). Man kann auch Wolken mit gewöhnlichen Bromsilberplatten deutlich photographieren, wenn man einen schwarzen Glasspiegel benutzt; da der blaue Himmel eine große Menge polarisierten Lichtes aussendet, die weißen Wolken aber nicht, so kann man (bei richtiger Stellung des Spiegels) jenes polarisierte Licht abschneiden (Clayden, Riggenbach)[2]).

J. Sachse in Berwyn, Pennsylvanien, benützte die Photographie, um unter Zuhilfenahme von Magnesiumblitzlicht schnell aufblühende Pflanzen (Cereusblüten) zu studieren, indem er diese Blüten von 15 zu 15 Minuten photographierte[3]).

Die Bewegungen von Menschen und Tieren studierten O. Anschütz in Lissa, Muybridge[4]) und Marey[5]). Der erstere benutzt zu seinen Aufnahmen 18—24 nebeneinander aufgestellte Apparate (kleine Voigtländer'sche Doppelobjektive von 25 ^{ccm} Focus), während Muybridge seine Bewegungsbilder in größerem Maßstabe aufnimmt. Die Anschütz'schen Bilder sind schärfer. Marey konstruierte zum Zwecke des Studiums der Bewegung von Menschen und Tieren einen sehr sinnreichen Apparat „Photochronograph[6]). Bei demselben gelangen Spulen von biegsamen Films, welche sich abwickeln, statt photographischer Platten zur Verwendung. Dieselben wickeln sich von den Spulen ab und bleiben während der Belichtung (Momentaufnahme) kurze Zeit ruhig. Der Apparat fixiert die aufeinander folgenden Phasen der Bewegung unter Umständen in weniger als $^1/_{25000}$ Sekunde.

Edison konstruirte einen Apparat „Kinetograph“, welcher, eine Verbindung des Phonographen mit einer Art Schnellseher, dazu dienen soll, uns eine Oper etc. nicht nur durch das Gehör, sondern auch dem Gesichte ohne Mitwirkung der Schauspieler zu reproduzieren, indem die Bilder in scheinbarer Bewegung auf eine Wand projiziert werden und gleichzeitig der Phonograph den Text liefert.

---

1) Phot. Nachr. (1891), 725.
2) Eders Jahrbuch f. Photogr. VI. 320.
3) Phot. Korresp. (1891), 270.
4) Phot. Nachr. (1891), 371.
5) Phot. Nachr. (1891), 247.
6) Bull. Assoc. Belge de Photogr. Dec. 1890.

Das Problem photographische Bilder zu telegraphieren versuchte u. A. Sirvin[1]) zu lösen. Der Genannte verwendet als Aufnahmsapparat eine mit einem lichtstarken Objektive versehene Camera, bei welcher an Stelle der Mattscheibe eine in den Stromkreis eingeschaltete Selenzelle sich befindet, welche letztere, wie bekannt, die Eigenschaft besitzt, den Leitungswiderstand und damit die Stromstärke zu verändern, je nachdem mehr oder weniger Licht auf sie einfällt. Die Selenzelle ist auf einer mit einem kleinen Loche versehenen Metallplatte montiert, welches Loch rasch geschlossen und geöffnet werden kann und so angeordnet, daß sie die Bildfläche in einer gewissen Zeit von rechts nach links durchläuft. Hierbei entstehen, je nach der Stärke der Beleuchtung der einzelnen Punkte des Bildes, im Stromkreise verschiedene Änderungen der Stromstärke, welche Änderungen in dem kompliziert gebauten Empfangsapparate dazu verwendet werden, verschiedene Drehungen eines eine Flüssigkeitssäule passierenden Strahlenbüschels von polarisiertem Lichte zu bewirken, welche Drehungen wiederum mit Hilfe einer einfachen physikalischen Vorrichtung in Variationen der Helligkeit des austretenden Strahles umgesetzt werden. Diese verschiedenen Helligkeiten sollen nun im eigentlichen Empfangsapparate dazu verwendet werden, ein mosaikartiges Bild herzustellen.

Über die Fortschritte der Photogrammetrie berichtet Schiffner[2]) und V. Pollak[3]). Der von letzterem konstruierte Phototheodolit ist in der Form, wie er von der Firma „Lechner in Wien“ hergestellt wird, ein sehr kompendiöses Instrument, für dessen vorzügliche praktische Verwendbarkeit der Umstand, daß mittelst dieses Apparates von Herrn V. Pollak sämmtliche Aufnahmen bei den Vermessungen am Arlberg gemacht wurden, genügend spricht.

Auf dem Gebiete der Mikrophotographie wurden zahlreiche Neuerungen eingeführt.

Dr. Neuhauß[4]) empfiehlt neuerdings die Verwendung des Magnesiumblitzlichtes für die Zwecke der Mikrophotographie. Er verwendet hierbei das von Gaedicke in den Handel gebrachte Gemische von Magnesiumpulver mit übermangansaurem Kali, welches sehr rauchschwach ist. Spektralaufnahmen auf Erythrosinplatten ergaben bei Verwendung dieses Lichtes eine Maximalwirkung zwischen D und E. Bei Benutzung des Zettnow'schen Lichtfilters bleibt überhaupt nur dieses Maximum im Hellgrün erhalten. Da man mit Licht von sehr kurzer Wellenlänge arbeitet, wird hierbei selbst bei Verwendung von mangelhaften Systemen die etwa vorhandene Focusdifferenz nie störend wirken.

---

1) Rev. suisse. Juli 1890.
2) Eders Jahrb. f. 1892, 137.
3) Eders Jahrb. f. 1892, 224 u. 237.
4) Zeitschr. f. wissensch. Mikr. VIII. (1891), 181.

Dr. R. Czapski[1]) konstatiert in einem Aufsatze die Thatsache, daß eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Mikroskopes durch eine weitere Vergrößerung der Apertur nicht möglich ist, wogegen das Bestreben dahin zu richten sei, mit Licht von möglichst kleiner Wellenlänge zu arbeiten. Um aber Licht von sehr kleiner Wellenlänge zur Wirksamkeit kommen zu lassen, müssen einerseits Platten, welche für solches Licht genügend empfindlich sind und anderseits Lichtfilter verwendet werden, welche eben nur dieses Licht durchlassen[2]).

Über Chlor-Cyanin als Rotsensibilisator schreibt Dr. Eder. Das Cyanin ist ein vortrefflicher Sensibilisator für Orange und Rot. Das im Handel vorkommende Cyanin ist Jodcyanin; dasselbe macht die Platten zur Schleierbildung geneigt, was behoben werden kann, wenn man es vor der Verwendung in Chlorcyanin durch geeignete Behandlung mit Salzsäure überführt (Abdampfen mit Salzsäure zur Trockene)[3]).

In der Photographie mit künstlichem Lichte sind mannigfaltige Neuerungen aufgetaucht. Das elektrische Bogenlicht ist vielfach durch das Magnesiumblitzlicht verdrängt worden, welches Licht man in der Weise erhält, daß man Magnesiumpulver durch eine Flamme bläst. Zu diesem Zwecke existierten bereits im Jahre 1890 eine stattliche Anzahl von Apparaten — Magnesiumblitzlampen — welche im Jahre 1891 noch durch eine Anzahl neu hinzu gekommener solcher Lampen vermehrt wurde. Es gilt bei diesen Lampen der Grundsatz, je einfacher und kompendiöser dieselben gebaut sind, desto besser sind sie. Von einzelnen Konstruktionen erwähnen wir: Leiners Meteorlampe, Hirschls und Nadars Lampen u. s. w.

Eder und Valenta[4]) untersuchten die Verbrennungsgeschwindigkeit und Helligkeit verschiedener sogenannter Magnesiumblitzpulver (Gemenge von Magnesiumpulver mit verschiedenen Sauerstoff abgebenden Körpern — $KMnO_4$, KNO_3, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$ —) in eingehender Weise. Wegen erlaubter Postbeförderung und leichter Handhabung erwiesen sich am geeignetsten Gemenge von Magnesiumpulver mit übermangansaurem oder salpetersaurem Kali, welche Gemenge bei großer Helligkeit des Lichtes den Vorteil haben, daß sie leicht herzustellen und zu handhaben sind. Diese Gemenge können mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen, wie Hesekiels Rapidblitzlampe, Gaedickes Lampe u. s. w. gefahrlos verwendet werden.

Aluminiummetall in Form sehr feinen Pulvers (Aluminium-

1) Zeitschr. f. wissensch. Mikr. VIII. (1891), 145.
2) Siehe G. M. Marktanner, „Fortschritte auf dem Gebiete der Mikrophotographie“ in Eders Jahrb. f. 1892, 190.
3) Photogr. Korresp. (1891) 311.
4) Photogr. Korresp. (1891).

broncepulver) kann ähnlich wie das Magnesiumpulver verwendet werden und giebt ein sehr weißes Licht[1]).

E. Hackh verwendet zur Aufnahme von lebensgroßen Porträts einen eigentümlichen aus einer Linse mit sehr großer Brennweite und Camera mit entsprechend langem Auszuge ($5^1/_2$ m) bestehenden Apparat und benützt das zerstreute Tageslicht zum Einstellen, während die Aufnahme mit Hilfe von Magnesiumblitzpulver (in Patronen) als Momentaufnahme geschieht[2]).

Über Photographie in natürlichen Farben wurden zahlreiche Versuche ausgeführt.

Die Methoden, mittels derer sich Bilder in natürlichen Farben erhalten lassen, sind verschiedener Art. Prof. Lippmann in Paris fand ein neues Prinzip der Photographie in natürlichen Farben und es gelang ihm, diese Farben zu fixieren. Seine Entdeckung ist in theoretischer Beziehung von großer Bedeutung, vom praktischen Standpunkte aus jedoch leider nicht, da dieselbe wohl nur mit dem Spektrum, nicht jedoch mit farbigen Gemälden etc. gelingt und die Lippmann'schen Photochromieen farbig schimmernde Glasplättchen sind, welche nur bei einer gewissen Spiegelung das Bild erblicken lassen. Lippmann setzte eine Glasplatte, welche mit Albumin überzogen und mit Jodsilber empfindlich gemacht worden war, der Wirkung vertikal darauf fallender Sonnenstrahlen aus. Die einfallenden Lichtwellen einerseits und die reflektierten Wellen (mit Hilfe eines Quecksilberspiegels) anderseits geben das unter dem Namen „Interferenzerscheinungen“ bekannte Phänomen, welches sich im Inneren der Albuminschicht vollzieht. Die Entwicklung und Fixierung des Bildes geschieht in der gewöhnlichen Weise. Im Inneren der Albuminschicht treten nun die weißen und schwarzen Schichten, welche eine Photographie der Interferenzerscheinungen darstellen, hervor. Diese Schichten sind sehr dünn, sie haben gerade jene Dicke, welche notwendig ist, um durch Reflexion diejenige Farbe zu geben, welche ursprünglich einwirkte.

In Wirklichkeit ist die Photographie negativ im durchfallenden Lichte, indem jede Farbe durch die komplementäre Farbe repräsentiert erscheint und positiv im reflektirten Lichte[3]).

Ch. Tronig wiederholte Lippmann's Versuche unter Anwendung gefärbter Gläser an Stelle des Spektrums und erhielt von diesen Mischfarben eine annähernde Farbenwiedergabe. Er benützte zur Wiedergabe eine Bromsilberkollodiumemulsion[4]). Am ausführlichsten

1) Siehe: Eder, Handb. d. Photogr. I. Bd. I. Heft p. 534 (1891) und Neuhauß, „Handb. d. Mikrophotographie.“

2) Eder, Jahrb. f. 1892 und Photogr. Korresp. 1891 u. 1892.

3) Eder, Jahrb. f. 1892, 325. Siehe: Lippmann, Bericht an die franz. Akademie, Februar 1891.

4) Americ. Journ. of Photogr. 1891, 553.

erläutert erscheint Lippmann's Verfahren in der Berget'schen Schrift: Photographie des couleurs 1891, Paris, Gauthièr-Villars.

H. Krone in Dresden[1]) gelang es, das Sonnenspektum farbig zu photographieren, indem er das Lippmann'sche Verfahren anwandte, ohne einen Quecksilberspiegel zu benutzen, an Stelle dessen er die unter gewissen Bedingungen auftretenden Innenreflexe der Glasplatte setzte.

Bedingung für das Entstehen der Naturfarben ist nach Zenker's Theorie: 1. Schichtenbildung in Abständen der halben Wellenlänge der Farbe, 2. ein möglichst durchsichtiges Medium, innerhalb dessen die Schichten liegen. Man nahm bisher zur Photochromie ausschließlich das braun angelaufene Chlorsilber (Silberchlorür) weil dasselbe Empfindlichkeit für alle Farben zeigt. Dieses zerfällt aber beim Fixieren in Chlorsilber, welches sich im Fixiernatron löst und in metallisches pulveriges Silber nach der Gleichung: $Ag_2Cl = Ag + AgCl$. Dieses Silberpulver lagert sich nun nicht regelmäßig in bestimmter Entfernung der Schichten von einander ab, sondern ganz unregelmäßig durch die Gesamtschichte und bewirkt Trübung derselben. Dadurch wird die Möglichkeit der Entstehung von „Farben dünner Blättchen" zerstört. Bei Lippmann, welcher mit Bromsilber arbeitete, verblieb aber Silberbromür nur an jenen Stellen, wo die Wellenbewegung des Lichtes ein Maximum ist, infolge dessen auch nur an jenen Stellen bei der Fixage pulveriges Silber ausgeschieden werden konnte, wie es die Theorie Zenkers fordert. Daher ist in diesem Falle die Fixage nicht störend, sondern förderlich. H. W. Vogel[2]).

Verefs in Klausenburg[3]) setzte seine Versuche über direkte Photochromie nach dem Bèquerelschen Prinzipe fort. Er benutzte eine Kollodionemulsion und vermag damit Rot, Blau und teilweise auch Grün wiederzugeben.

Nach St. Florent[4]) kann man auf beliebigen im Handel vorkommenden Chlorsilberpapieren direkte Photochromieen erhalten, wenn man das Papier zuerst im zerstreuten Tageslichte belichtet, bis es anfängt metallisch auszusehen und sodann unter einem farbigen Glasbilde direktes Sonnenlicht sehr lange darauf einwirken läßt. Das Bild ist trübe; besser sichtbar wird es, wenn man das Papier mit Firniß überzieht. Florent veröffentlichte ein weiteres Verfahren, nach welchem man farbige Bilder auf Chlorsilbergelatinepapier herstellt, indem man dasselbe im Kopierrahmen unter einem farbigen Glasbilde mehrere Stunden belichtet; man erhält dann einen negativen Abdruck, welcher Spuren von Polarisation zeigt. Denselben

1) Deutsche Photographenztg. 1892, 29.
2) Photogr. Mitteil. (1891).
3) Photogr. Arch. (1891), 135.
4) Photogr. Arch. (1891), 307 aus: Moniteur de la Photogr.

legt man in direktes Sonnenlicht; die Umkehrung des Bildes setzt sich hierbei fort und es entsteht ein positives Bild, bei welchem die Farben ziemlich gut sichtbar sind.

Über das Problem, die natürlichen Farben photographisch abzubilden, hielt H. Krone einen längeren Vortrag[1], derselbe wiederholte die Versuche Bequerels und Poitevins. Er arbeitete mit selbst bereitetem Salzpapier, welches er in einer schwachen Lösung von Zinnprotochlorid so lange belichtet, bis es schwach violett geworden ist, sodann trocknet und kurz vor dem Gebrauch durch Schwimmenlassen auf einer Lösung von Kupfervitriol und Kaliumbichromat (konzentrierte Lösungen zu gleichen Teilen gemischt) 2—3 Min. präpariert. Das im Dunkeln getrocknete Papier wird unter gefärbten Glasbildern dem direkten Sonnenlicht 10—15 Min. ausgesetzt. Die Bilder werden schnell gewaschen, eventuell mit einer Lösung von Wasser, Chlorquecksilber und Schwefelsäure gesäuert und gewaschen und möglichst rasch getrocknet. Sie sind am Lichte nicht haltbar.

Bedeutende Fortschritte sind auf dem Gebiete der Herstellung von Kollodionemulsionen zu verzeichnen. Die Kollodionemulsionen zeichnen sich durch gewisse Eigenschaften (feineres Korn, dünne Schicht bei kräftiger Deckung) vor den Gelatineemulsionen aus, sind jedoch ziemlich unempfindlich, so daß schon lange das Bestreben der Chemiker dahin geht, diese Emulsionen so empfindlich zu machen, wie Gelatineemulsionen. Auch konnte man bisher die Kollodionemulsionen nur zur Herstellung von nassen Platten anwenden. Der erstere Übelstand kann heute noch nicht als vollkommen behoben betrachtet werden. Dagegen ist man bereits im Stande, recht gute Trockenplatten herzustellen, welche haltbar sind und sich für die Zwecke der Reproduktion vorzüglich eignen. Auch farbenempfindliche Trockenplåtten, welche ca. 14 Tage haltbar sind, ist es gelungen herzustellen.

Gaedicke legte Aufnahmen auf Kollodiontrockenplatten in der „Gesellschaft von Freunden der Photographie“ in Berlin vor, welche Platten von Dr. Neuhauss spektroskopisch geprüft wurden; derselbe fand, daß ihre Empfindlichkeit von der Fraunhofer'schen Linie G bis D reicht und daß dieselben sehr geringe Empfindlichkeit für Violett zeigen[2]). Ueber die Bereitung der Emulsion ist nichts näheres bekannt.

Wilkinson beschreibt die Darstellung von hochempfindlichen Kollodionemulsionen, welche er dadurch so hochempfindlich erhalten will, daß er die Herstellung der Silberhaloidsalze in einer Gela-

1) Deutsche Photogr. Ztg. (1891), 316.
2) Photogr. Wochenbl. (1891), 355.

tinelösung vornimmt, dann dieselben von der Gelatine trennt und in Kollodion emulsifiziert.

Eine vorzügliche Methode der Herstellung von Kollodiontrockenplatten und orthochromatischen derartigen Platten ist jene, welche von v. Hübl veröffentlicht wurde. v. Hübl stellt seine Emulsion her, indem er 40 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser löst und dieser Lösung so viel Amoniak zusetzt, bis der erst entstandene Niederschlag klar gelöst ist. Er fügt sodann 100 ccm Alkohol zu und läßt vollkommen erkalten. 1).

Andererseits löst man 30 g Bromamonium in 35 ccm Wasser, fügt dieser Lösung 70 ccm absoluten Alkohol zu und erwärmt bis zur Lösung. 2).

In einer Glasflasche werden 450 ccm 4 %iges Rohkollodion mit der Lösung 1 gemischt und in der Dunkelkammer bei gelbem Lichte die warme Lösung 2 in zwei Portionen unter Umschütteln zugefügt. Man schüttelt sodann noch 5 Minuten, worauf zur entstandenen Emulsion so viel Wasser gegeben wird, daß Flockenbildung eintritt. Dann gießt man das Ganze in viel Wasser (10 Liter) und rührt um. Das Bromsilberkollodion wird hierdurch sandig gefällt, setzt sich rasch ab und kann leicht durch Dekantieren gewaschen werden. Zuletzt filtriert man, wäscht mit Alkohol und löst in 800—1000 ccm Äther-Alkohol (gleiche Teile). Die so erhaltene Mutteremulsion wird sensibilisiert, indem man sie mit Codeïn oder Narcotin (0.5 g) versetzt und 3—4 Tage reifen läßt. Die Emulsion ist durch diese Behandlung empfindlicher geworden; sie kann direkt zur Herstellung von Trockenplatten benützt werden (Untergnß von sehr schwacher Kautschuklösung) oder auch mit einer Eosinsilberlösung (0.5 g Eosinsilber, 1 g Amoniumacetat 30 ccm Alkohol erwärmen — Lösung mit 120 ccm Alkohol und einigen Tropfen Essigsäure versetzen) sensibilisiert, zur Herstellung von orthochromatischen Platten dienen.

Dr. Jonas stellte an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt eine Kollodionemulsion her, welche er mit einer Lösung von Eosinsilber und pikrinsaurem Amoniak farbenempfindlich machte[2]).

Über Bereitung von Bromsilbergelatineemulsionen liegen verschiedene Verfahren vor, welche sich zumeist an die bisherigen Methoden anschließen. Neu ist Hendersons Verfahren der Emulsionsbereitung[3]). Henderson hält es für notwendig, um die Bildung von Grün- oder Rotschleier zu vermeiden, daß die Gelatine nicht mit Silbernitrat in Berührung komme. Dies erreicht er dadurch, daß er

1) Photogr. Rundsch. VI. 3.
2) Photogr. Korresp. 1891. — Eder, Jahrb. f. 1892, 35.
3) Phot. News (1891), 711.

das Silbernitrat mit Ammoniumcarbonat in wässeriger Lösung fällt und das entstandene gewaschene Silbercarbonat der geschmolzenen Gelatine einverleibt, welche mit der zur Umsetzung des Silbercarbonates in Bromid nötigen Menge Bromsalz versetzt wurde. Für sehr dichte Bilder (Laternenbilder oder Linearreproduktionen) benützt Henderson an Stelle des Carbonates das Citrat oder Acetat des Silbers.

Boltons Verfahren[1]) beruht ebenfalls auf der Überführung des Silbers in Carbonat, welchen Prozeß er aber in der Gelatinelösung selbst vornimmt, indem er in der gequollenen und geschmolzenen Gelatine Natriumcarbonat löst, dann Silbernitrat in Stücken zufügt und bis zur Lösung der Krystalle schüttelt. Wenn das Silbercarbonat emulsificirt ist, fügt man Bromammonium hinzu und führt es so in Bromsilber über.

Eine Emulsion für Bromsilberpapier beschreibt Haffel[2]). An Stelle der Gelatine will Rebikow[3]) Agar-Agar, welchen er vorher auf eigentümliche Weise reinigt, verwenden.

Da die gewöhnlichen Gelatineemulsionstrockenplatten neben einem nicht unbedeutendem Gewichte, die Eigenschaft der Zerbrechlichkeit in grossem Maße besitzen, war man schon seit Jahren bestrebt, die Glasunterlage dieser Platten durch ein anderes geeignetes Material zu ersetzen. Man verwendete der Reihe nach: Glimmerplatten, Gelatineplatten, Celluloidplatten etc. Dieses letztere Material wäre ein sehr geeignetes, wenn nicht die Haltbarkeit der damit hergestellten Trockenplatten (films) sich als eine ziemlich beschränkte erwiesen hätte. Diesem Uebelstande, welchen Einige dem Gehalte des Celluloids an Kampfer zuschreiben[4]), trachtete man abzuhelfen und es ist neuerer Zeit einigen Firmen (Thomas) gelungen, haltbare derartige Folien herzustellen.

Die Eastmann Company erzeugt Films, deren Unterlage aus einer Gelatinschicht zwischen zwei Kollodionsschichten besteht. Dieselben sind völlig durchsichtig und biegsam und werden in Rollkasetten verwendet[5]).

Zur Entwickelung von photographischen Platten (Hervorrufung des latenten Bildes) werden außer den seit vielen Jahren verwendeten Eisenoxalat-, Pyrogallol- und Hydrochinon-Entwicklern gegenwärtig das seit 1889 von Andresen eingeführte Eikonogen (Amido-ß-naphtolmonosulfosaures Natron[6]) verwendet, welches mit

1) Bull. de la soc. franç. de Phot. (1891), 116.
2) Phot. News (1892). Aprilheft.
3) D. R. P. No. 56573.
4) Was von anderer Seite bestritten wird.
5) Photogr. Nachr. (1891), 677.
6) Siehe unten.

Natriumsulfit und Soda oder Pottasche in Wasser gelöst kräftige Entwickler giebt. Kaustische Alkalien an Stelle der Alkalikarbonate geben sowohl mit Eikonogen als auch mit Hydrochinon besonders kräftige Entwickler, welche Eigenschaft u. A. Alex. Lainer, sowie Balagny zur Herstellung von sogenannten Rapidhydrochinonentwicklern verwendeten (siehe unten).

Für Bromsilbergelatineplatten liegen zahlreiche neue Entwicklerrezepte vor.

Von vielen Seiten (K. Angerer[1]), Chapmann[2]), Vredenburgh[3]), Günther[4]) u. A.) werden kombinierte Entwickler von Eikonogen mit Hydrochinon empfohlen.

Ueber die reduzierenden Verbindungen der aromatischen Reihe, welche sich als Entwickler verwenden lassen, schreibt A. und L. Lumière in Lyon[5]). Verfasser haben konstatiert: 1. Daß jene Körper dieser Reihe, welche als Entwickler verwendet zu werden vermögen, mindestens zwei Hydroxylgruppen oder zwei Amidogruppen oder endlich eine Hydroxyl- und eine Amidogruppe an den Benzolkern gebunden enthalten müssen. 2. Zeichnen sich unter diesen Stoffen anscheinend die Verbindungen der Para-Reihe als eigentliche Entwickler aus. 3. Wird das Entwickelungsvermögen durch eine größere Anzahl von Amido- resp. Hydroxylgruppen im Molekule nicht beeinträchtigt. 4. Enthält das Molekul zwei oder mehrere Benzolkerne oder eine Vereinigung von Benzolkernen mit anderen Kernen, so gelten die obigen Regeln nur dann, wenn die Hydroxyl- oder Amidogruppen an einen und denselben Kern gebunden sind. 5. Substitutionen in den Amido- oder Hydroxylgruppen zerstören die Fähigkeit der Verbindung als Entwickler zu funktioniren unbedingt, wenn nicht zwei solcher Gruppen im Molekule intakt bleiben. 6. Substitutionen des Wasserstoffrestes im Benzolreste haben anscheinend das Entwickelungsvermögen nicht auf. Diese Regeln gelten natürlich nur für die aromatische Reihe und macht von denselben nur das Phenylhydrazin ($C_6H_5—NH.NH_2$), welcher Körper allein für sich verwendet bereits die Eigenschaft eines Entwicklers hat, eine Ausnahme. Verfasser geben schließlich einen Überblick über jene Verbindungen der aromatischen Reihe, welche diesen Bedingungen entsprechen und demzufolge zur Herstellung von Entwicklern benutzt werden können.

Über das Paraamidophenol als Entwickler schreibt Dr. M. Andresen[6]). Derselbe betont die bereits erwähnte That-

1) Photogr. Arch. (1891), 128.
2) Amat. Photogr. (1891), Maiheft.
3) Photogr. Arch. (1891), 333.
4) Talbot, Neuigkeiten (1891), 192.
5) Eder, Jahrb. f. 1892, 89.
6) Eder, Jahrb. f. 1892, 129.

sache, daß es hauptsächlich die Disubstitutionsprodukte der aromatischen Reihe, welche Amido- und Hydroxylgruppen enthalten, sind, welche als Entwickler dienen können.

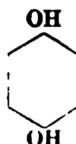
Es würden sich also vom Benzol durch Substitution zweier Amido- oder Hydroxylgruppen folgende drei Typen von Entwicklern ableiten lassen:

1. **Diamidobenzol:** $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right.$

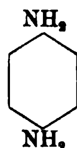
2. **Amidooxybenzol:** $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} \right.$

3. **Dioxybenzol:** $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$

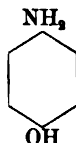
Wie bekannt, ist jede dieser Verbindungen in drei Isomeren vertreten. Es zeigte sich nun, daß die Verbindungen der Ortho- und Para-Reihe kräftige Entwickler darstellen, jene der Meta-Reihe dagegen keine Entwicklersubstanzen sind.

So ist das der Para-Reihe angehörige Hydrochinon 

seit Jahren als Entwickler in Verwendung.

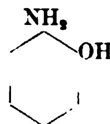
Das Paraamidobenzol 

ist desgleichen ein Entwickler,

das Paraamidophenol 

ist ein vorzüglicher Entwickler.

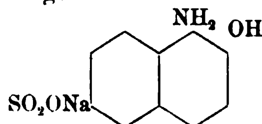
Das der Ortho-Reihe angehörige Brenzkatechin (Orthodioxybenzol) OH OH **ist desgleichen ein häufig gebrauchter Entwickler,**

auch das Orthoamidophenol 

ist ein brauchbarer Entwickler.

Das Orthophenylendiamin NH_2 NH_2 entwickelt ebenfalls das latente Bild, — dagegen kann weder das Metaamidophenol, noch das Resorcin (Metadioxybenzol), noch das Metaphenylendiamin NH_2 NH_2 als Entwickler benutzt werden.

Die Paraverbindungen zerfallen im Verlaufe der Reaktion beim Prozesse der Hervorrufung des latenten photographischen Bildes in Chinon oder chinonartige Körper. Auch die Orthoverbindungen des Benzols verhalten sich ähnlich (Zincke und Küster)[1], wie dies auch bei gewissen Orthoderivaten des Naphtalins der Fall ist und insbesondere beim Eikonogen



in charakteristischer Weise zum Ausdrucke kommt.

Verfasser beschreibt nun eingehend das Paraamidophenol, welches er als Entwickler fertig gemischt unter dem Namen „Rodinal“ in den Handel bringt. (Das Rodinal ist eine konzentrierte Lösung, welche Paraamidophenol, Ätzkali, schwefligsaures Kali und Wasser enthält. Anm. der Refer.)

Eder und Valenta[2]) geben für das Paraamidophenol folgende Entwickelungsvorschriften: Paraamidophenol 4^g, Wasser 1000^g, Natriumsulfit 80^g, Soda 40^g, oder: Paramidophenol 4^g, Wasser 1000^g, Natriumsulfit 120^g, Pottasche 40^g. Beide Entwickler geben sehr befriedigende Resultate.

Gebrüder Lumiere[3]) empfehlen statt der genannten Alkalien Lithiumoxyd zu verwenden (was zu kostspielig ist, ohne wesentliche Vorteile zu bieten. Anm. d. Ref.).

Dr. E. A. Just in Wien[4]) empfiehlt für reine Bromsilbergelatineentwickelungspapiere das Rodinal. Er verwendet dasselbe in 10 bis 50facher Verdünnung, in welch letzterer die Entwickelung 3 Minuten in Anspruch nimmt. Ferner hat der Genannte den Lainer'schen[5]) Rapidentwickler versucht für seine Brom- und Chlorsilberemulsions-

1) Ber. d. chem. Ges. **21**, 2719.
2) Photogr. Korresp. (1891).
3) Rev. Suiss. de Photogr. (1891), 395.
4) Eder, Jahrb. f. 1892, 449.
5) Eder, Jahrb. f. 1891, 472.

papiere zu verwenden und damit gute Resultate erzielt. Der Entwickler, welcher aus Hydrochinon, Wasser, Natriumsulfit und gelbem Blutlaugensalz einerseits und Kalilauge anderseits besteht, soll bei möglichst niederer Temperatur nicht über 12—14° C. verwendet werden.

Das Verstärken von Bromsilbergelatine-Negativen empfiehlt L. Vidal[1]) mit Hilfe von Anilinfarbstoffen vorzunehmen, indem jene Stellen, woselbst keine Verstärkung stattfinden soll, vorerst mit Asphaltlack abgedeckt werden, welcher, nachdem die Verstärkung vorgenommen wurde, mittels Benzol entfernt wird.

R. Bolton's[2]) Kupferverstärker eignet sich besonders gut für Strichreproduktionen. Der Verstärker ist eine Lösung von Kupferbromid, welche man erhält, in dem man 1 Teil Bromkalium und 1 Teil Kupfersulfat in je 25 ccm Wasser löst, dieselben dann zusammengießt und filtriert. Das fixierte und gewaschene Negativ wird in der erhaltenen Flüssigkeit perlweiß, welche Farbe beim nachträglichen Behandeln mit Ammoniak (1 Teil mit 12 Teilen Wasser verdünnt) in eine schokoladebraune übergeht.

Als Abschwächer für zu harte Negative empfiehlt Paul Ladewig[3]) das fixierte und gewaschene Negativ in einem Bade, bestehend aus Wasser (150), Kaliumbichromat (1), Salzsäure (3) und Alaun (5), zu baden, bis das Silber in Chlorsilber übergeführt und das Negativ durch und durch gebleicht ist. Dann wird gewaschen, mit verdünntem oder alten Entwickler entwickelt und fixiert. (Die Methode wurde lange zuvor bereits von Dr. Eder publiziert. Anm. d. Ref.)

Haddon empfiehlt zum Abschwächen von Negativen an Stelle des gebräuchlichen Blutlaugensalz-Abschwächers ein Gemenge von Fericyankaliumlösung und Rhodanammoniumlösung, welches Gemische sich auch zum Abschwächen von Papierbildern benutzen läßt.

Die im Handel vorkommenden photographischen Papiere sind entweder solche, welche zur Entwickelung bestimmt sind (Emulsionspapiere mit überschüssigem Chlor- oder Bromgehalt), oder sie sind für den direkten Kopierprozeß bestimmt, in welchem Falle sie stets überschüssige Silbersalze (Citrat, Tartarat oder Acetat) enthalten.

Die ersteren Papiere werden zu Vergrößerungen verwendet. Die Eastmanncompagnie macht auf ihren vorzüglichen Bromsilbergelatinepapieren Vergrößerungen mit Benutzung eines Bogenlichtes von 5000 Kerzen Helligkeit als Lichtquelle. Entwickelt wird das Bild mit schwachen Eisenoxalatentwickler, dann mit Alaunessigsäurelösung ab-

1) Moniteur de la Photogr. (1891), 87.
2) Year book of Photogr. f. 1891, 115.
3) Photogr. Wochenbl. (1891), 251.
4) Brit. Journ. of Photogr. (1892), 49.

gespült und hierauf werden die Lichter mit frischem Entwickler herausgepinselt.

Der Ton der Bilder ist ein schwarzer. Um braune Bilder zu erhalten, empfiehlt Hair-Brown[1]) ein möglichst unempfindliches Bromsilbergelatinepapier zu wählen, lange zu belichten und mit einem aus Hydrochinon (10), Natriumsulfit (60), Bromkalium (20) und Wasser (600) bestehenden Entwickler, welcher auf je 100 ccm mit 100 ccm einer 15%igen Alkalilösung und mit 400 ccm Wasser versetzt wird, das Bild hervorzurufen. Die ausgewaschenen und gebleichten Drucke (Wasserstoffsuperoxyd) tont er in einem Urantonbade, welches aus Wasser (240), Eisessig (1,5), Fericyankalium (4) und Urannitrat (4) besteht.

Von jenen Papieren, welche zum direkten Auskopieren bestimmt sind, giebt es glänzende und matte Papiere. Die glänzenden Papiere sind entweder Albumin- oder Gelatineemulsions-Papiere oder es sind Kollodionemulsions-Papiere, wie z. B. das Kurz'sche Celloidinpapier. Die matten Papiere (für sogenannte stumpfe Drucke) sind entweder Gelatineemulsionspapiere mit sehr dünner Schichte oder es sind sogenannte Salzpapiere.

Zur Herstellung von Emulsionen für stumpfe Auskopierpapiere giebt Burton[2]) recht brauchbare Rezepte. Dieselben sind sämtlich citronensäurehaltig. — Für Chlorsilbergelatinepapiere[3]) wird folgende Emulsion empfohlen: Gelatine 60, Chlorammonium 2, Citronensäure 4, krystallisierte Soda 4 nnd Wasser 1000 Teile, welche Lösung mit 10 Teilen Silbernitrat versetzt wird.

Über die Chlorsilbergelatinepapiere, in Deutschland Aristopapiere, in England Celerotyppapiere genannt, sowie über das Auskopierverfahren mit diesen Papieren schrieb W, Woodbury ein Buch,[4]) welches im wesentlichen nichts neues bietet, das nicht schon in Eders „Photographie mit Bromsilber- und Chlorsilbergelatine" (1890 bei Knapp in Halle a/S. verlegt) enthalten wäre.

Zum Zwecke des Tonens und Fixierens von Kopien auf Celloidinpapieren bewährte sich das von Dr. Kurz angegebene Tonfixierbad und das von Gebrüder Lumière für deren „Papier au citrate d'argent" empfohlene Tonfixierbad. Das letztere besteht aus: Warmes Wasser (500 ccm), unterschwefligsaures Natron (200 g) Rhodanammonium (25 g), Alaun (30 g) und 10%ige Bleiacetatlösung (40 ccm). Von dieser Lösung werden 100 ccm mit 100 ccm Wasser und 7 ccm, einprozentiger Chlorgoldlösung versetzt. Für stumpfe Drucke in brauner oder schwarzer Farbe eignet sich sehr gut das von E. Valenta[5]) empfohlene Harzemulsionssalzpapier. Dieses Papier hat vor gewöhnlichem Salzpapier

1) Brit. Journ. of Photogr. (1891), Mai 15.
2) Brit. Journ. of Photogr. (1891), 440.
3) Brit. Journ. of Photogr. (1891), 486.
4) Gelatine chlorid of silver printing process. 1891. London.
5) Photogr. Korresp. 1891.

den Vorteil, daß es brillante Bilder giebt, welche nicht einsinken. Es wird durch Präparation von Rives-Rohpapier mit einer Emulsion von Harz (französisches Kolophonium) in Gelatinelösung, welche Salmiak enthält, hergestellt[1]) und jeweilig vor dem Gebrauche bei Kerzen- oder Gaslicht durch Schwimmenlassen auf einer $12^0/_0$igen Silberlösung (3 Minuten) sensibilisiert. Dann wird es im Dunklen trocknen gelassen, 10 Minuten den Dämpfen von Ammoniak ausgesetzt und nun zum Kopieren verwendet. Die erhaltenen Drucke geben im sauren Fixierbad fixiert Bilder von schön braunroter Farbe. Sie lassen sich vor dem Fixieren leicht im Goldbade dunkelviolett bis schwarz tonen und nehmen hierauf im Platintonbade (1 Teil Kaliumplatinchlorür, 250 Teile Wasser, 30 Tropfen Salpetersäure) rasch die Farbe und das Ansehen von brillanten Platindrucken an, denen sie täuschend ähnlich sehen.

Legros[2]) empfiehlt die Entwickelung von Aristopapier (Clorsilbergelatinepapier für den Auskopierprozess) mit Gallussäure. E. Valenta[3]) hat über die Entwickelung von schwach ankopierten Bildern auf Aristo-Celloidin- und anderen ähnlichen Papieren zahlreiche Versuche angestellt und ist es ihm gelungen, für diese Papiere einen universell brauchbaren Entwickler zu finden. Derselbe besteht aus Wasser (1000), Pyrogallol (10), Natriumsulfit (100) und Citronensäure (11). Der Entwickler giebt bei schwach ankopierten Drucken auf Aristo-, Obernetter-, Lumiere- (Papier au citrat d'argent), Porträt- und Mignonpapier, sowie auf Celloidinpapier vorzügliche Resultate. Er läßt sich auch zum Entwickeln von Harzemulsionspapierdrucken brauchen, nur wird dieses Papier statt in dem beschriebenen Silberbade, in einem Silberbade bestehend aus 100 Wasser, 10 Silbernitrat und 10 Zitronensäure sensibilisiert und darf nicht mit Ammoniak geräuchert werden.

Erfreuliche Fortschritte sind auf dem Gebiete der Projektionskunst zu verzeichnen.

Die alten Nebelbilderapparate wurden von hervorragenden Optikern in namhafter Weise verbessert, statt der früher gebräuchlichen Lichtquellen wurden neue (Auers Gasglühlicht, elektrisches Licht) leichter zu handhabende Beleuchtungsvorrichtungen eingeführt und es entstanden jene Apparate (Skioptikons), welche heute bereits als vorzügliches Lehrmittel erkannt und gewürdigt zu werden beginnen[4]).

Sehr geeignet zur Herstellung von Laternenbildern sind die unter

1) Dr. Just in Wien stellt das Papier im Großen her.
2) Bull. soc. française Photogr. (1891), 152.
3) Photogr. Korresp. 1892.
4) Vorzügliche derartige Apparate konstruiert die Wiener Firma „Plößls Nachfolger" (Wagner).

dem Namen Edwards „Special Transparency Plates“ in den Handel gelangenden Gelatineemulsionsplatten.

Über die Herstellung solcher Bilder mittels dieser Platten und mittels Chlorbromsilbergelatineemulsionsplatten berichten Eder und Valenta[1]).

Als Entwickler empfehlen die Genannten den von Edwards benutzten Pyro-Ammoniak-Entwickler[2]), als Fixierbad eine 12%ige Lösung von Fixirnatron in Wasser, mit einem Zusatze von $^1/_{10}$ saurer Sulfitlauge.

Neue Vorschriften für die Herstellung von Emulsionen für Laternenbildertrockenplatten giebt W. B. Bolton[3]).

Sehr geeignet für Diapositive ist auch v. Hübls Kollodionemulsion (s. S. 8), welche kräftige Bilder von angenehmer schwarzer Farbe liefert, die sich gut projezieren lassen. Andere Vorschriften zur Herstellung von Bromsilberkollodium rühren von Pringle[4]) her, welcher auch den alten Prozess mit Kollodionalbuminplatten für diesen Zweck empfiehlt.

Um den Silberdrucken einen angenehmen Ton zu geben, müssen dieselben entweder vor dem Fixieren oder beim Fixieren mit Goldsalzen behandelt — getont werden. Die hiezu benutzten Bäder (Tonbäder) enthalten in der Regel Chlorgold in Wasser gelöst, welche Lösung durch einen geringen Zusatz von Alkalien, oder einen größeren von Borax, alkalisch gemacht werden.

Sehr bequem sind die Tonfixierbäder, von denen wir das von Lumière in Lyon empfohlene bereits erwähnt haben (s. S. 513). Werden Silberkopieen auf gewissen Papieren vor dem Fixieren mit sauren Platinsalzlösungen (Kaliumplatinchlorür oder Platinchlorid) zusammengebracht, so geht ein Austausch des Silbers gegen Platin vor sich. Diese Platintonung geschieht rasch bei Verwendung von Kaliumplatinchlorürlösungen, welche mit Salpetersäure angesäuert wurden und liefert bei Verwendung von Harzemulsionspapier[5]) Drucke, welche echten Platindrucken sehr ähnlich sind. Platintonbäder für Salzpapiere empfehlen H. B. Nare[6]) (kombinierte Gold-Platintonung), B. Brunel[7]) und andere. Fourtier[8]) fand, daß Palladiumchloridlösungen, ähnlich wie Platin zu Tonbädern verwendet, sepiabraune Drucke liefern.

1) Photogr. Korresp. (1892).
2) Siehe dessen Rezept-Beilage zu den Platten.
3) Brit. Journ. of Photogr. (1891), 5.
4) Journ. of the Cam. Club. (1892), 4.
5) Siehe S. 14 und 15 dieses Ref.
6) Photogr. Arch. (1890), 371.
7) Rev. de Photogr. (1891), 185.
8) Photogr. Mag. (1891), 206.

Über neuere Vorschriften für den direkten Platindruck berichtet Pizzighelli[1]), derselbe ersetzt in den Vorschriften nunmehr das Natriumferioxalat durch das lichtempfindlichere Ammoniumferioxalat und verwendet statt Natriumoxalat Kaliumoxalat.

Für den Platindruck giebt Willis ein Verfahren an, das gestattet Platinpapiere, welche sonst heiße Entwickelung erfordern, bei gewöhnlicher Temperatur zu entwickeln. Er verwendet Bäder von oxalsaurem Kali mit oder ohne Zusatz von phosphorsaurem Kali in Wasser gelöst.

Über Cyanotypie (Blaudruckverfahren mit Eisensalzen) berichtet Himly. Nach Latines[2]) soll ein Zusatz von Oxalsäure das Cyanotypapier (Papier mit einer Lösung von Feridcyankalium und citronensaurem Eisenoxydammoniak präpariert) empfindlicher machen. Um den Kopieen eine dunkle Farbe zu erteilen, werden dieselben nach dem Waschen in ein Bad von verdünnter Salzsäure, dann in verdünntes Ammoniak und endlich in ein Bad, bestehend aus Alaun (16), Wasser (170) und Tannin (1) gebracht, dann wird nochmals im Ammoniakbade behandelt und gut gewaschen[3]).

Die Herstellung von Lichtpausen, welche schwarze Linien auf weißem Grunde geben, wurde vielfach versucht; wir erwähnen hier nur das vorzügliche aber umständliche Verfahren von Itterheim.

Ennser kombinierte in neuerer Zeit das Poitevin'sche Verfahren, welches obigen Zweck anstrebt mit dem Verfahren von Fisch[4]), indem er die beiden Lösungen (Poitevin: — Wasser 100, Eisenchlorid 10, Weinsäure 3, und Fisch: — A — Wasser 500, Gummi arabicum 50; B: — Wasser 200, Weinsäure 10; C — Wasser 200, schwefelsaures Eisenoxyd 30; D — Eisenchloridlösung von 45° Bé. 100; C und B werden vermischt in A gegossen und D zugefügt) zu gleichen Teilen mengt und damit starkes Steinbachpapier überstreicht — Kopierzeit 10 Min.; als Entwickeler dient eine Lösung von Gallussäure (6 g) in etwas Alkohol mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, pro 1 Liter mit $^1/_2$ g Oxalsäure und 1 g kohlensaures Natron versetzt. Die Kopieen färben sich darin rasch schwarz, der Grund bleibt weiß. Über Anilinlichtpausen schrieb ausführlich E. Himly[5]), auf dessen Aufsatz wir hier verweisen.

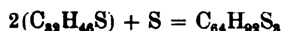
Unter dem Namen Kallitypie ist in England ein Kopierprozeß in Verwendung, welcher darin besteht, daß Papier mit Eisensalzen (oxyd) präpariert wird, worauf man kopiert und mit Lösungen

1) Eders Jahrb. f. 1892, 156.
2) Paris, Photogr. (1891), 245.
3) Photogr. News (1891), 753.
4) Siehe Eder, die Lichtpausverfahren, Halle a. S. 1888, 237.
5) Eders Jahrb. f. 1892, 158.

von Silbernitrat, Natriumcitrat und Ammoniak entwickelt; an den belichteten Stellen (welche Eisenoxydul enthalten) schlägt sich metallisches Silber nieder [1]).

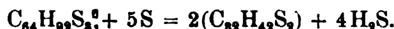
Versuche zur Herstellung von Drucken ohne Verwendung von Silbersalzen, welche auf eine Präparierung des Papieres mit Jodblei hinauslaufen, wurden wiederholt publiziert. E. Valenta [2]) wiederholte diese Versuche, wobei sich die Wertlosigkeit des Verfahrens zeigte, indem das entstehende Bild sich aus nichts anderem als Jodstärke bestehend erwies, welche Verbindung bekanntermaßen nichts weniger als haltbar ist.

Zum Zwecke der Anfertigung von Kopieen bei Strichreproduktionen für Zinkographie wird syrischer Asphalt verwendet, welches Harz bekanntermaßen die Eigenschaft hat, im Lichte unlöslich in Terpentinöl zu werden. Diese Eigenschaft kommt insbesonders einem der drei Harze zu, welche den natürlichen Asphalt zusammensetzen und zwar dem schwefelreichsten, dessen Formel von A. Kayser [3]) mit „$C_{32}H_{42}S_2$" festgestellt wurde. Um den Asphalt lichtempfindlicher zu machen, wurde derselbe bisher durch Lösen in Chloroform oder Terpentinöl und Fällen der Lösung mit Äther von den beiden anderen minder lichtempfindlichen Harzen getrennt und für sich als „lichtempfindliches Asphaltpräparat" verwendet. Diese Manipulation ist aber umständlich, feuergefährlich und giebt nur geringe Ausbeuten. E. Valenta [4]) versuchte es nun die ganze Masse des Asphaltes mindestens ebenso lichtempfindlich zu machen, als das obgenannte Präparat. Er erreichte diesen Zweck durch Lösen des Asphaltes in Cumol (Siedep. 160 — 170° C.), Versetzen der Lösung mit Schwefel (12—14°/$_0$) und Kochen am Rückflußkühler, bis fast kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Hierbei finden folgende Reaktionen statt: Das erste der drei Harze das α-Harz geht in das schwefelreiche zweite Harz, das β-Harz über:



$$2(C_{32}H_{46}S) + S = C_{64}H_{92}S_3$$

Das β-Harz verwandelt sich γ-Harz nach der Gleichung:



$$C_{64}H_{92}S_3 + 5S = 2(C_{32}H_{42}S_2) + 4H_2S.$$

Man erhält zuletzt ein sehr lichtempfindliches Asphaltpräparat: „Valentas sulfurierter Asphalt", welches bei verhältnißmäßig kurzer Belichtungszeit (10 Min. in der Sonne) auf Zinkplatten unter einem Strichnegative beim Entwickeln mit Terpentinöl ein klares,

1) Siehe Dr. Nicol, engl. Patent, ferner Harrison, Anthonys Bulletin (1891), 518.
2) Photogr. Korresp. 1891.
3) Untersuchungen über die natürl. Asphalte, Nürnberg 1879, F. Korn.
4) Photogr. Korresp. 1891.

kräftiges, für die Ätzung sehr brauchbares Bild liefert, so daß die gestellte Aufgabe als gelöst betrachtet werden kann.

Das unter dem Namen „Merkurographie" von A. M. Villon[1]) beschriebene Kopierverfahren beruht im Prinzipe darauf, daß Quecksilber mit allen Metallen, außer Eisen- und Platin, Legierungen (Amalgame) giebt und daß jene Stellen einer Zinkplatte oder anderer Metallplatten, welche amalgamiert sind, keine Druckerschwärze annehmen.

1) Traité pratique de Photogravure au Mercure ou Mercurographie, par A. M. Villon, Paris 1891, Gauthier, Villars et fils.

Sachregister.

A

B

C

H

I

K

N

O

P

Q

R

S

T

Autorenregister.

A

B

C

G

Berichtigungen.

Seite 11 Zeile 3 von oben lies: Kobaltcyanid statt Kobeltcyanid.
„ 26 „ 24 „ „ „ Heycock statt Heycook.
„ 28 „ 2 des Textes von oben lies: Atomrefraktionen statt Atomfraktionen.
„ 31 Kopf, lies: Molekularrotation statt Melekularrotation.
„ 31 Zeile 4 von oben lies: refraktometrisch statt refrakometrisch.
„ 125 „ 12 „ „ „ Scherdinger statt Schardinger.
„ 146 Anmerk. 1) lies: E. Fischer statt B. Fischer.
„ 232 „ 1) „ Meldola statt Maldola.
„ 262 Zeile 10 von oben lies: Gallacetophenon statt Gallacotophenon.
„ 294 „ 10 „ „ „ Otto statt Otte.
„ 327 „ 19 „ „ „ Vogtherr statt Vogtheer.
„ 339 „ 9 „ unten „ Zuckersäfte statt Zuckerkräfte.
„ 352 „ 20 „ oben „ Büttner statt Bütter.
„ 417 Anmerk. Zeile 3 lies: 24, Ref. 653 statt 24, 653.
„ 444 Zeile 1 von unten lies: Phenanthrenchinon statt Phenenthrenchinon.
„ 452 „ 15 „ „ „ Schwartz statt Schwarz.
„ 461 „ 6 „ oben „ Usèbe statt Usèbes.
„ 471 Anmerk. 1) lies: Busch statt Basch.
„ 486 „ 3) „ Sieber statt Siebert.